This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

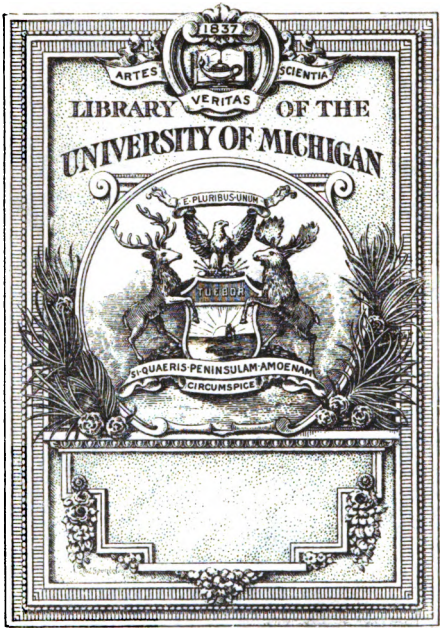
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



Digitized by Google

Chemistry Library
QD
1
.A64

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1863

Digitized by Google

Paris. — Imprimerie de Mallet-Bachelier, rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

Digitized by Google

P 31 87

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT, REGNAULT, DE SENARMONT.

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SÉRIE. — TOME LXVII.

PARIS,

VICTOR MASSON ET FILS,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,

RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

1863

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALES
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES
SUR
LA CHALEUR RAYONNANTE,

PAR M. F. DE LA PROVOSTAYE.

Dans une enceinte fermée de toutes parts, dont les parois sont extérieurement maintenues à température constante t, ou bien qui est supposée préservée de toute perte vers l'extérieur, l'équilibre s'établit et se maintient intérieurement, quelle que soit la température initiale, quels que soient l'état et la forme de la surface qui termine la capacité interne. *Ceci est admis de tous comme un fait d'expérience.*

Il est important de rechercher quelles sont les propriétés qui en rendent compte. L'émission, l'absorption et la réflexion, en vertu desquelles les corps échangent de la chaleur, semblent à priori complétement indépendantes ; mais si on étudie ce qu'elles doivent être dans une enceinte close pour que l'équilibre s'établisse et se maintienne, on reconnaît qu'elles sont liées entre elles par certaines relations bien déterminées.

1° Nous serons conduit, dans ce qui va suivre, à examiner le principe de l'égalité des pouvoirs émissifs et absor-

Digitized by Google

bants. Il nous paraît qu'on ne l'a déduit de la pure *théorie* qu'en s'appuyant plus ou moins explicitement sur des hypothèses gratuites. D'autre part, l'*expérience* ne le donne que pour certaines substances et à une température déterminée. En s'appuyant tout à la fois sur l'expérience et sur des raisonnements théoriques, on peut dès aujourd'hui l'établir dans toute sa généralité lorsqu'il s'agit des corps doués de pouvoir réflecteur régulier.

2° Nous introduirons dans les calculs les considérations relatives à la polarisation et à l'hétérogénéité de la chaleur. Nous reconnaîtrons que, dans une enceinte close en équilibre de température, la chaleur est naturelle, et qu'elle a une certaine composition propre, toujours la même à même température, quelle que soit la nature de la paroi.

3° Nous examinerons, dans un cas particulier, l'émission et l'absorption des corps diathermanes.

4° Nous chercherons quelle doit être la forme *rationnelle* de la loi du rayonnement et de celle du refroidissement.

5° Enfin nous appliquerons quelques-unes des considérations précédentes à l'étude des échanges de chaleur qui s'effectuent entre deux corps par l'intermédiaire ou d'un seul miroir, ou de deux miroirs conjugués.

§ I.

1. — *Définition de l'équilibre de température.*

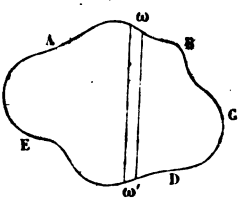
L'équilibre existe dans une enceinte vide lorsque chaque élément superficiel, par ses échanges avec le reste de cette enceinte, émet et absorbe dans le même temps des quantités de chaleur précisément égales, ou, en d'autres termes, lorsque la chaleur, émise par chaque élément vers l'enceinte entière, est égale à celle qui, venant de l'enceinte entière, est absorbée par cet élément.

Digitized by Google

2. — *Comment l'équilibre s'établit dans une enceinte vide dénuée de tout pouvoir réflecteur.*

Soit ABCDE une enceinte vide, revêtue intérieurement de noir de fumée et à même température t dans toutes ses

Fig. 1.



parties. Concevons qu'on prenne sur sa surface un élément infiniment petit ω, et que par tous les points de son contour on mène des droites parallèles entre elles. Le cylindre ainsi construit découpera sur les parois un autre élément infiniment petit ω'.

Cela posé, soit I ce qu'émet normalement l'unité de surface dans l'unité de temps; ω envoie normalement une quantité de chaleur ωI, et d'après la loi de Lambert, vérifiée par Leslie, il envoie vers ω', sous l'angle i avec la surface, $\mathrm{I}\omega \sin i$. Réciproquement de ω' il reçoit et absorbe $\mathrm{I}\omega' \sin i'$. Mais $\omega \sin i = \omega' \sin i' = s$, section droite du cylindre qui joint ω à ω'. Donc la chaleur émise $= s\mathrm{I} =$ la chaleur absorbée.

Ainsi ce n'est pas seulement la quantité totale émise par ω vers ABCDE qui égale celle qu'il absorbe et qui provient de tous les points environnants; l'égalité a lieu pour chaque direction déterminée, l'équilibre s'établit d'élément à élément.

Digitized by Google

3. — *Enceinte dénuée de tout pouvoir réflecteur, sauf un élément ω doué d'un pouvoir diffusif, sans pouvoir réflecteur régulier.*

La quantité de chaleur $I\omega' \sin i' = I\omega \sin i$, qui, partie de l'élément noir ω', vient rencontrer l'élément diffusant ω sous l'angle i, se partage en deux parties : l'une α_i absorbée; l'autre qui, arrivant parallèlement à la droite $\omega'\omega$, se diffuse vers l'enceinte entière. Nous désignerons cette dernière par

$$d_d \text{ (diffusion divergente)}.$$

En sens contraire, de ω vers ω', marche une certaine quantité de chaleur émise ε_i, à laquelle s'ajoute ce qui, provenant de l'enceinte entière, est, après diffusion sur ω, renvoyé dans cette même direction. Nous désignerons celle-ci par

$$d_c \text{ (diffusion convergente)}.$$

La somme $\varepsilon_i + d_c$ est-elle égale à $I\omega \sin i$? Oui, car autrement ω', dans une seule direction, recevrait plus ou moins qu'il ne perdrait, l'équilibre serait impossible. On a donc

$$\alpha_i + d_d = \varepsilon_i + d_c,$$

c'est-à-dire qu'à priori il peut exister une différence pour les corps diffusants entre l'émission et l'absorption sous un angle déterminé, et que l'équilibre ne cesserait pas de subsister pourvu qu'il existât une différence corrélative égale entre la diffusion divergente et la diffusion convergente sous le même angle.

Avant que l'expérience ait prononcé, il faut, relativement aux corps diffusants, opter entre deux hypothèses :

1° Inégalité de la chaleur émise et de la chaleur absorbée sous le même angle, entraînant des variations de sens contraire dans la diffusion convergente et divergente;

Digitized by Google

2° Égalité de la chaleur émise et de la chaleur absorbée sous le même angle, et par suite égalité de la diffusion divergente et de la diffusion convergente.

4. *Comment s'établit l'équilibre dans une enceinte dont tous les éléments sont dénués de pouvoir réflecteur*, excepté un seul, *que nous désignerons par* ω *et auquel nous attribuerons un pouvoir réflecteur régulier sans pouvoir diffusif.*

Ce cas a été l'objet d'une discussion prolongée entre deux illustres géomètres, MM. Fourier et Poisson (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXVII et XXVIII). Naturellement nous ne la reproduirons pas ici. Nous rappellerons seulement que Fourier fait remarquer avec justesse : 1° qu'un faisceau cylindrique infiniment mince parti de ω′ et venant rencontrer l'élément ω doué de pouvoir réflecteur et qui peut être plan, concave ou convexe, n'est généralement plus cylindrique après la réflexion ; 2° qu'on ne peut, *lorsqu'il s'agit de la réflexion*, remplacer par un élément plan un élément même infiniment petit appartenant à une surface courbe. Ainsi, les rayons partis du centre d'une sphère et venant tomber sur un élément de cette sphère reviennent au centre, ce qui n'aurait pas lieu si on remplaçait l'élément de la surface par un élément plan (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXVIII, p. 358-360).

Il pense (1) éviter les difficultés qui naissent de cette double remarque de la manière suivante :

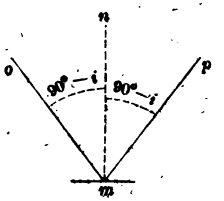
Au lieu de raisonner sur tous les rayons compris dans le cylindre qui vient couvrir ω, rayons dont les incidences sont inégales, il prend un seul de ces rayons *om* qui vient rencontrer ω en l'un de ses points *m* et y fait avec la nor-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXVII, p. 255-256.

Digitized by Google

male *mn* un angle 90° — *i*. Puis il trace la droite *mp* située

Fig. 2.



dans le plan *omn* à une distance angulaire 90° — *i* de l'autre côté de la normale.

« Il est clair, dit-il, que si *m* était noir il recevrait suivant *om* et absorberait un rayon d'intensité I égale à celle du rayon qu'il émettrait suivant *mo*, et que de même il recevrait suivant *pm* et émettrait suivant *mp* la même quantité I. Supposons qu'au commencement d'un instant A il s'opère dans l'état de la surface ω un changement quelconque, en sorte que le rayon émis selon la direction *mo* soit diminué et devienne égal à α.I, produit de I par une fraction α. La même cause agira sur le rayon I que la surface recevait au même instant dans la direction alterne *pm*, et qu'elle absorbait entièrement. Une partie seulement de ce rayon incident sera absorbée par ω et l'autre partie sera réfléchie. Admettons que la partie absorbée soit α.I, la fraction α étant la même que la précédente; la partie du rayon qui est réfléchie par ω sera $(1 - \alpha)$.I; elle s'ajoutera au rayon α.I que ω émet dans la même direction *mo*, et par conséquent la quantité totale de chaleur que l'élément envoie dans la direction *mo* sera α.I + $(1 - \alpha)$I ou I égale à celle qui est envoyée lorsqu'on suppose l'émission complète.....

» Mais la conséquence dont il s'agit n'aurait pas lieu si le pouvoir d'émettre la chaleur, dans une certaine direction, n'était pas toujours égal au pouvoir d'absorber la chaleur incidente qui arrive dans cette même direction. La distribution de la chaleur rayonnante dans l'espace fermé

Digitized by Google

varierait avec l'état des surfaces; or cette distribution est toujours la même, puisque l'équilibre des températures subsiste, quelle que soit la nature des surfaces. Donc le fait général de l'équilibre des températures dans un vase fermé prouve que sous la même inclinaison les deux effets de l'émission et de l'absorption sont précisément égaux (1). »

Nous ne croyons pas qu'on puisse admettre ce raisonnement purement et simplement. Si Fourier introduit ici, comme on pourrait le croire, des rayons sans épaisseur qui seraient de simples directions géométriques, cela paraît peu acceptable au point de vue physique. Si au contraire il admet que le rayon envoyé suivant *mp* est égal au rayon *pm* lorsque *m* et *p* sont tous les deux noirs, mais inégalement inclinés sur la droite qui les joint, et s'il fait ainsi, comme cela est assez clair, une application de la loi de Lambert, il suppose *implicitement* que ce rayon est un cylindre infiniment petit; mais alors toutes les difficultés reparaissent. Le faisceau cylindrique, soit qu'il couvre en *m* un élément infiniment petit du premier ou du second ordre, ne saurait être considéré comme donnant un faisceau réfléchi cylindrique ayant pour axe *mo*, ce qui nous semble infirmer la démonstration ci-dessus.

Un exemple très-simple va tout à la fois faire ressortir la difficulté et conduire à une relation applicable à tous les cas.

Soit ω un élément circulaire, doué de pouvoir réflecteur, et que nous supposerons d'abord plan; par son centre ω on élève une normale ωn et on mène la droite $\omega\omega'$, puis dans

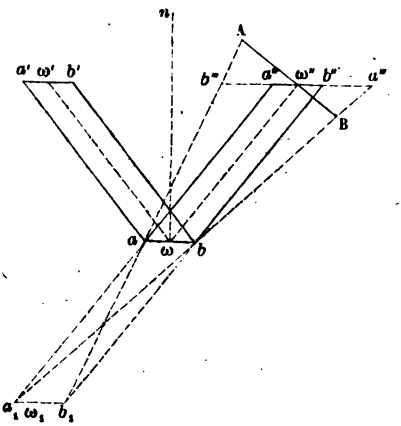
---

(*) Ce raisonnement, s'il est exact, est applicable à toutes les espèces de chaleur. M. Kirchhoff (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXII, p. 160) ne nous paraît donc pas dans le vrai quand il énonce que personne avant lui n'avait songé à prouver l'égalité des pouvoirs émissifs et absorbants, si ce n'est vers 100°, températures auxquelles seules il a été possible de faire expérimentalement la détermination directe de l'un et de l'autre de ces pouvoirs.

Digitized by Google

le plan $\omega'\omega n$ et de l'autre côté de la normale on trace $\omega\omega''$ également inclinée. Enfin par les différents points du con-

Fig. 3.



tour de ω on mène deux surfaces cylindriques $a'abb'$, $a''abb''$, dont $\omega\omega'$, $\omega\omega''$ sont les axes, qui découpent sur un même plan noir parallèle à ω deux éléments ω' et ω'' tels, que $\omega' = \omega = \omega''$.

L'élément noir ω' envoie vers ω la chaleur $I\omega \sin i$ dont une partie α_i est absorbée; l'autre est réfléchie et prend après la réflexion la même direction que si elle partait d'un élément ω_1, symétrique de ω'. Par conséquent le pinceau de rayons partis de a' va s'épanouir sur le cercle $a''a'''$, le pinceau parti de b' sur le cercle $b'''b''$, et ainsi de suite. Nous appellerons Ω'' la surface circulaire totale dont le diamètre est $b'''a'''$. C'est la chaleur totale ρ_1 réfléchie vers Ω'' qui, réunie à la chaleur absorbée par ω, reproduirait la chaleur incidente :

$$\alpha_i + \rho_1 = I\omega \sin i. \tag{1}$$

Remarquons ici en passant que si, sans changer les longueurs des droites $\omega\omega'$, $\omega\omega''$, on les incline plus ou moins

Digitized by Google

sur la normale, et qu'on mène de nouveau par les extrémités ω', ω'', un plan parallèle à ab, les cylindres circonscrits à ω et dont les arêtes sont respectivement parallèles à $\omega\omega'$, $\omega\omega''$, découperont toujours deux éléments $\omega'' = \omega' = \omega$, et que de plus Ω'' conservera la même grandeur pour toutes les inclinaisons.

Si maintenant on considère ce qui chemine en sens inverse entre l'élément plan ω et l'élément plan ω', il faut pour l'équilibre que ε_i, quantité émise par ω vers ω', augmentée de ρ_2, chaleur totale réfléchie suivant la direction du cylindre $a'abb'$, soit égale à $I\omega \sin i$ que ω' envoie à ω. Mais la chaleur réfléchie ρ_2 ne provient pas seulement de ω'', elle provient de Ω'', puisque à tout rayon venant de ω' à Ω'' correspond un rayon marchant en sens contraire de Ω'' vers ω :

$$\varepsilon_i + \rho_2 = I\omega \sin i, \tag{2}$$

d'où

$$\alpha_i + \rho_1 = \varepsilon_i + \rho_2. \tag{3}$$

Les relations (1), (2), (3), qui ne semblent établies que pour un cas particulier, sont générales.

En effet, sans rien altérer, on peut remplacer ω' par toute autre section du cylindre $a'abb'$ faite à la même distance, et en particulier par la section droite s. La chaleur incidente a donc pour expression $I.s$. La portion réfléchie $\rho_1 = I.s.R_i$, R_i désignant le *pouvoir réflecteur*, fraction qui dépend de la substance dont est formé ω, de la composition de la chaleur I et de l'inclinaison i.

On ne changera pas ρ_1 en la recueillant sur un plan plus ou moins incliné aux rayons réfléchis, en les recevant par exemple sur $AB = \Omega'' \sin i = S$.

La chaleur envoyée par Ω'' vers un élément plan parallèle et égal dont le centre serait en ω milieu de ab, aurait

Digitized by Google

pour expression $I\Omega'' \sin i = I.S.$ Mais comme une fraction seulement de cette chaleur $f.I.S$ est susceptible de parvenir à ω' en se réfléchissant sur l'élément ω, et y serait effectivement envoyée si le pouvoir réflecteur était absolu, la quantité réfléchie $\rho_2 = f.I.S.R_i$. R_i est ici le même que plus haut; car, à un infiniment petit près, l'inclinaison n'a pas changé.

Si on éloigne de ω le centre de S, ρ_1 ne change pas. ρ_2 devient $f'.S'.I.R_i$, f' et S' étant les valeurs que prennent f et S pour cette nouvelle position; mais, d'après l'équation (2), il faut que $f'.S' = f.S$, puisque ε_i, chaleur émise par ω vers ω', ne dépend pas de la distance à laquelle se trouve placée S ou $\Omega'' \sin i$.

Si l'on rend m fois plus grande la distance $\omega\omega'$, tous les termes des équations (1), (2), (3), sont multipliés par $\frac{1}{m^2}$ qui disparaît comme facteur commun.

Enfin on peut substituer aux éléments plans ω' et ω'' des éléments infiniment petits, concaves ou convexes, limités par les mêmes cylindres, puisque ces éléments sont noirs et envoient vers ω précisément la même quantité de chaleur $I\omega \sin i$.

Ainsi, d'une manière générale, dans une enceinte noire de forme quelconque dont un seul élément *plan* est doué de pouvoir réflecteur, on a

$$(1) \qquad I.s = \alpha_i + I.s.R_i;$$

$$(2) \qquad Is = \varepsilon_i + f.S.I.R_i;$$

$$(3) \quad \begin{cases} \alpha_i - \varepsilon_i = I.R_i(f.S - s) \\ \qquad\qquad = I.\omega.\sin i.R_i\left(f\frac{\Omega''}{\omega} - 1\right) \\ \qquad\qquad = I.\omega.\sin i.R_i(k-1), \\ \frac{\alpha_i}{I\omega\sin i} - \frac{\varepsilon_i}{I\omega\sin i} = R_i(k-1). \end{cases}$$

Digitized by Google

Sans prétendre que géométriquement on ne puisse pas regarder comme suffisamment claire l'égalité de $f.S$ et de s, nous croyons qu'il est préférable de s'appuyer une fois de plus sur l'expérience. Nous disons *une fois*, car si, pour une température donnée, c'est-à-dire pour une certaine valeur finie de I, et pour un corps donné, c'est-à-dire pour une valeur finie de R_i, l'expérience donne

$$\frac{a_i}{I\omega \sin i} = \frac{e_i}{I\omega \sin i} (*),$$

il faudra en conclure que $f.S = s$ ou $k = 1$, que $\rho_1 = \rho_2$, et par suite que : *Dans tous les cas, pour tous les corps doués de pouvoir réflecteur régulier, sous toutes les inclinaisons et à chaque température,* on a *le pouvoir émissif égal au pouvoir absorbant.*

L'expérience que nous invoquons pour établir cette proposition a été faite surabondamment, puisque, à plusieurs températures, il est vrai peu différentes, on a constaté l'égalité des pouvoirs émissifs et absorbants de *plusieurs substances* dans la direction normale, et cette même égalité *pour le verre* sous trois inclinaisons diverses (**).

(*) $\frac{a_i}{I\omega \sin i}$ mesure le *pouvoir absorbant* A_i sous l'angle i : c'est le rapport de la chaleur absorbée à la chaleur incidente. $\frac{e_i}{I\omega \sin i}$ mesure le *pouvoir émissif* E_i rapporté à celui du noir de fumée : c'est le rapport de la chaleur émise à ce qu'émettrait sous le même angle le même élément dénué de pouvoir réflecteur.

(**) Bien que cela ne soit pas absolument nécessaire, nous rappelons ici le procédé suivi.

Un grand vase A noirci, plein d'eau ou d'huile suivant qu'on voulait atteindre telle ou telle température, était la source de chaleur. La pile thermo-électrique P placée à une distance notable était l'appareil thermoscopique. Deux écrans percés d'ouvertures étroites EE', FF' limitaient le faisceau incident qui était très-peu divergent, puisque les rayons extrêmes sous-tendent sensiblement à l'arrivée l'angle $\frac{FF'}{EF}$. Dans les cas les plus défavorables, la réflexion ne change pas d'une manière appréciable pour une

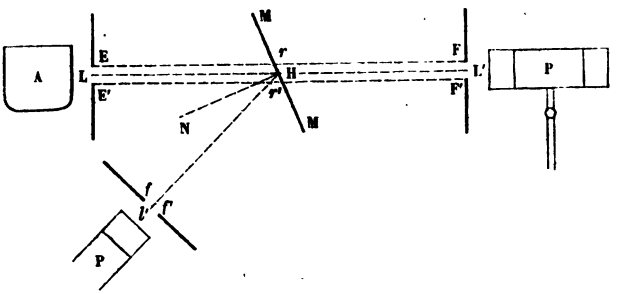
Digitized by Google

Si R_i devenait égal à l'unité, α_i étant nul, ε_i devrait l'être aussi; cela est démontré par ce qui précède, mais n'était

---

variation d'incidence de 1 ou 2°. La réflexion sous l'angle i avec la surface

Fig. 4.



est donc égale, dans les limites de précision de l'expérience, à la réflexion sous l'angle $i \pm \frac{FF'}{EF}$, et on peut, sous ce rapport du moins, négliger la divergence des rayons incidents.

On note la déviation produite par le rayonnement direct, puis on interpose obliquement à LL' un miroir MM formé de la substance dont on veut trouver le pouvoir réflecteur. On amène la règle qui porte la pile dans une position telle que $l'HN = LHN = 90° - i$. Cela fait, il est facile de voir, en suivant la marche de l'un quelconque des rayons, que ceux d'entre eux qui traverseront la fente ff' après la réflexion seront exactement ceux qui entraient en FF' dans la première expérience, ni plus ni moins et avec le même degré de divergence; de sorte que, en appelant faisceau incident $1.s$, non pas le faisceau cylindrique total $Err'E'$, mais bien la portion de ces rayons qui entreraient par FF' si on enlevait le miroir, et ρ_i ce qu'en renvoie le miroir à travers $ff' = FF'$, le rapport des deux déviations galvanométriques donne le quotient $\frac{\rho_i}{1.s}$, c'est-à-dire le rapport entre une certaine quantité de chaleur réfléchie, et la quantité de chaleur d'où elle provient, seule efficace.

On peut remarquer, mais au point de vue pratique cela n'a aucune importance, que si l'on voulait prendre pour chaleur incidente le faisceau $Err'E'$ tout entier, il faudrait recueillir tout le faisceau réfléchi qui s'étale sur un espace beaucoup plus grand que ff'.

La portion rr' du miroir absorbe une quantité α_i du faisceau efficace considéré, et comme on a nécessairement $\alpha_i + \rho_i = 1.s$, il faut que $\frac{\rho_i}{1.s}$ et $\frac{\alpha_i}{1.s}$

Digitized by Google

pas évident à priori. Nous n'aurions donc pas osé, ainsi que l'a fait M. Kirchhoff (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXII, p. 163), poser comme un axiome antérieur à toute démonstration que l'équilibre n'est pas troublé lorsqu'on donne à une portion de l'enceinte un pouvoir réflecteur absolu. C'est une hypothèse gratuite. Cette hypothèse entraîne la conséquence $k = 1$, ou, en d'autres termes, elle suppose l'égalité des pouvoirs émissifs et absorbants qu'il s'agit précisément d'établir.

Prenons maintenant le cas où l'élément doué seul de pouvoir réflecteur serait convexe ou concave. La figure sera la même que précédemment, avec cette différence que l'élément *plan* ω est remplacé par l'élément que découperait le même cylindre $a'abb'$ sur une surface concave ou convexe.

Comment se maintient alors l'équilibre?

Sans doute il est assez difficile de trouver géométriquement d'une part ce que devient Ω'', c'est-à-dire la surface sur laquelle se répandent les rayons provenant de ω' et réfléchis sur ω, quand les normales à ce dernier élément ne sont

---

soient complémentaires. La détermination du premier quotient donne exactement la valeur du second.

Par une autre série d'expériences, on a déterminé la quantité ε_i de chaleur à 100°, 150°, etc., émise sous l'angle i par la substance qui constitue le miroir, et aussi ce qu'envoie la même surface revêtue de noir de fumée $1.s$. Le quotient $\frac{\varepsilon_i}{1.s}$ a été trouvé complémentaire de $\frac{\rho_i}{1.s}$ ou, ce qui revient au même, égal à $\frac{\alpha_i}{1.s}$.

La méthode indiquée pour déterminer les pouvoirs absorbants (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXX, p. 431) est d'autant plus exacte que la température est plus haute. Aussi parmi les corps diffusants il n'existe peut-être pas une substance pour laquelle on ait prouvé rigoureusement que $\alpha_i = \varepsilon_i$ à une température déterminée. Néanmoins des deux hypothèses possibles, c'est évidemment de beaucoup la plus probable.

Digitized by Google

pas parallèles et peuvent n'être pas deux à deux comprises dans le même plan, et d'autre part comment la forme et l'étendue de cette surface dépendent de l'inclinaison; mais la *quantité* de chaleur réfléchie ρ_i n'est pas changée, car l'inclinaison des rayons est, à un infiniment petit près, ce qu'elle serait si la surface réfléchissante était plane. Donc la chaleur absorbée α_i demeure la même. Il n'en est pas autrement pour la chaleur émise ε_i; car la distance et l'inclinaison ne sont changées que de quantités infiniment petites. Dans la relation $\frac{\alpha_i - \varepsilon_i}{I\omega \sin i} = R_i\left(f\frac{\Omega''}{\omega} - 1\right) = R_i(k-1)$, le premier membre est le même que si ω était plan. Par conséquent, on a toujours $k = 1$.

§ II.

Avant d'aller plus loin, tirons de ce qui précède un certain nombre de conséquences qui sont *surtout* applicables aux corps doués de pouvoir réflecteur régulier.

Première déduction. — La chaleur $I\omega \sin i$, envoyée sous une direction quelconque par un élément noir, est *naturelle*. En effet, si elle était polarisée, en faisant tourner l'élément doué de pouvoir réflecteur autour du rayon incident de manière à changer l'azimut du plan de réflexion par rapport au plan de polarisation, sans changer du reste l'inclinaison i sur la surface, on changerait la quantité de chaleur réfléchie, et par conséquent aussi α_i, sans changer la chaleur émise ε_i, qui, à une température donnée, ne dépend que de i. Par conséquent, la condition $\varepsilon_i = \alpha_i$ cesserait d'être remplie; on n'aurait plus $\rho_i + \varepsilon_i = I\omega \sin i$, et l'équilibre n'existerait plus.

Comme l'équilibre ne dépend point de telle ou telle orientation particulière de ω, il faut que $I\omega \sin i$ soit naturelle. (Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXXII, p. 121-126.)

Digitized by Google

Deuxième déduction. — Il faut pour le même motif que les rayons, partie émis et partie réfléchis, d'intensité $I\omega \sin i = \varepsilon_i + \rho_i$, qui vont de ω à ω', soient naturels. Car, si nous donnons à l'élément ω' un pouvoir réflecteur $\rho'_{i'}$, et si nous le faisons tourner comme tout à l'heure ω, nous ferons varier ρ'_i et par conséquent $\alpha'_{i'}$, tandis que $\varepsilon'_{i'}$ demeurera une quantité constante, ce qui rendra l'équilibre impossible.

Or on sait que ρ_i est partiellement polarisé dans le plan de réflexion; donc ε_i doit être partiellement polarisé dans un plan perpendiculaire, et les deux rayons superposés doivent reconstituer de la chaleur naturelle, c'est-à-dire que les quantités de chaleur polarisées rectangulairement doivent être égales.

Troisième déduction. — On voit tout aussi facilement que la composition ou *qualité* de la chaleur totale qu'envoie ω par émission et réflexion doit être la même que celle de la chaleur provenant directement d'un élément noir. Un changement de qualité changerait la proportion réfléchie en ω', et l'on n'aurait plus $\rho'_{i'} + \varepsilon'_{i'} = I\omega \sin i$, mais bien $(\rho'_{i'}) + \varepsilon'_{i'} \gtrless I\omega \sin i$.

Cette composition ou qualité complexe de la chaleur qui circule dans une enceinte est déterminée par la température t de cette enceinte. Nous venons de voir que, si la paroi devient réfléchissante en partie ou en totalité, cette composition n'en demeure pas moins identique à la composition de la chaleur émise à cette température par le noir de fumée, ou en général par un corps dénué de pouvoir réflecteur.

Pour mettre en évidence la complexité de la chaleur, nous pouvons écrire

$$I\omega \sin i = ft = f_1 t + f_2 t + \ldots + f_n t,$$

en admettant que le rayon de chaleur est formé, lorsqu'il

Digitized by Google

est complet, c'est-à-dire émis par un corps noir, de n rayons de longueurs d'ondes

$$\lambda_1, \quad \lambda_2, \ldots, \quad \lambda_n,$$

ayant respectivement les intensités

$$f_1 t, \quad f_2 t, \ldots, \quad f_n t.$$

Quelques remarques sur la forme des expressions $f_1, f_2, \ldots, f_n$, se trouveront mieux placées un peu plus loin, § IV; mais il faut dire immédiatement qu'en faisant varier t dans l'une quelconque des expressions $f_m t$, on change l'*intensité*, non la *qualité* du rayon, que dès lors un même miroir d'acier, par exemple, réfléchirait dans la même proportion $f_m(500^\circ)$ et $f_m(1000^\circ)$, c'est-à-dire que $f_1 t, f_2 t, \ldots$, représentent chacun des éléments simples du rayon complet de chaleur ft correspondant à la température t. Il faut remarquer aussi que, si l'on passe de t° à T°, les divers éléments simples varient d'intensité, mais non proportionnellement; de sorte que la composition et les propriétés de l'ensemble sont changées.

Cherchons maintenant à mettre en rapport les phénomènes apparents que donnent les observations physiques dans lesquelles on opère nécessairement sur des rayons complexes et les phénomènes qui sont indiqués par les considérations théoriques précédentes.

Pour des températures variables, $I\omega \sin i$ change. Il résulte des expériences faites par M. P. Desains et moi que, l'inclinaison demeurant la même, le quotient $\frac{\rho_i}{I\omega \sin i}$, et par suite $\frac{\alpha_i}{I\omega \sin i}$, $\frac{\varepsilon_i}{I\omega \sin i}$ changent avec cette température. Cela se conçoit, car il faudrait, pour qu'il en fût autrement, que les rayons homogènes divers $f_1 t, f_2 t, \ldots, f_n t$ fussent réfléchis en même proportion.

Digitized by Google

On est donc forcément conduit à regarder les pouvoirs réflecteurs, absorbants et émissifs ordinaires R_i, A_i, E_i comme des valeurs moyennes :

$$p_i = I\omega \sin i \,.\, R_i = R_i f t = \varphi(i,\lambda_1) f_1 t + \varphi(i,\lambda_2) f_2 t + \ldots + \varphi(i,\lambda_n) f_n t.$$

Si $f_2 t, f_3 t, \ldots f_n t$ étaient nulles, on aurait $\varphi(i,\lambda_1) = R_i$; par conséquent $\varphi(i,\lambda_1)$ désigne le *pouvoir réflecteur réel,* sous l'angle i, pour le rayon naturel caractérisé par la longueur d'onde λ_1, et généralement $\varphi(i,\lambda_n)$ le pouvoir réflecteur *réel* sous l'angle i, pour le rayon naturel caractérisé par la longueur d'onde λ_n.

R_i est le pouvoir réflecteur *apparent,* lequel varie avec t quoique φ ne dépende pas de cette variable :

$$R_i = \frac{\varphi(i,\lambda_1) f_1 t + \varphi[i,\lambda_2) f_2 t + \ldots + \varphi(i,\lambda_n) f_n t}{f_1 t + f_2 t + \ldots + f_n t}.$$

Bien que φ dépende de λ_1, $\lambda_2, \ldots, \lambda_n$, il peut arriver qu'on puisse faire varier λ dans des limites assez étendues sans que le pouvoir réflecteur *réel* change notablement. Ainsi certains métaux qui réfléchissent très-inégalement la chaleur lumineuse et la chaleur obscure, peuvent conserver un pouvoir réflecteur relativement constant pour les rayons qui appartiennent aux diverses parties du spectre lumineux.

Allons plus loin dans l'analyse des phénomènes. La chaleur naturelle peut être considérée comme formée de deux faisceaux égaux polarisés à angles droits, et la chaleur partiellement polarisée dans un plan comme formée de deux faisceaux inégaux, polarisés aussi à angles droits, mais dont le plus grand est polarisé dans ce plan.

Nous appellerons

φ_0 le pouvoir réflecteur réel pour la chaleur polarisée dans le plan d'incidence ;

φ' le pouvoir réflecteur réel pour la chaleur polarisée perpendiculairement à ce plan.

Digitized by Google

On aura

$$\varphi = \frac{\varphi_0 + \varphi'}{2}.$$

Comme, après la réflexion, les rayons réfléchis sont partiellement polarisés dans le plan d'incidence, il en résulte nécessairement, et on peut le remarquer ici, que φ_0 est plus grand que φ'.

En désignant de même par r_i, r'_i les pouvoirs réflecteurs apparents pour les deux faisceaux polarisés en question, on aura aussi

$$R_i = \frac{r_i + r'_i}{2}.$$

Cela posé, concevons un faisceau homogène, formé de rayons de longueur d'onde déterminée λ_1, et polarisé dans le plan d'incidence. Soit $f_1 t$ son intensité à la température t, la fraction de $f_1 t$ réfléchie dépendra tout à la fois de λ_1 et de l'inclinaison i du rayon incident, on aura

$$\text{Portion réfléchie} = \varphi_0(i, \lambda_1) f_1 t,$$

qui continue à être polarisée dans le plan d'incidence.

Pour un rayon de longueur d'onde λ_2 polarisé aussi dans le plan d'incidence et d'intensité $f_2 t$, on aura

$$\text{Portion réfléchie} = \varphi_0(i, \lambda_2) f_2 t,$$

et, par suite,

$$r_i f t = \varphi_0(i, \lambda_1) f_1 t + \varphi_0(i, \lambda_2) f_2 t + \ldots + \varphi_0(i, \lambda_n) f_n t,$$

cette chaleur est polarisée dans le plan de réflexion.

Et de même

$$r'_i f t = \varphi'(i, \lambda_1) f_1 t + \varphi'(i, \lambda_2) f_2 t + \ldots + \varphi'(i, \lambda_n) f_n t$$

est polarisée perpendiculairement à ce plan.

En adoptant une notation analogue pour les pouvoirs

Digitized by Google

absorbants apparents, on a

$$A_i = \frac{a_i + a'_i}{2},$$

$$a_i ft = [1 - \varphi_0(i, \lambda_1)] f_1 t + [1 - \varphi_0(i, \lambda_2)] f_2 t + \ldots + [1 - \varphi_0(i, \lambda_n)] f_n t,$$

$$a'_i ft = [1 - \varphi'(i, \lambda_1)] f_1 t + [1 - \varphi'(i, \lambda_2)] f_2 t + \ldots + [1 - \varphi'(i, \lambda_n)] f_n t,$$

de sorte que

$$a_i + r_i = 1, \quad a'_i + r'_i = 1, \quad A_i + R_i = 1.$$

Le rayon naturel à l'incidence, ft, qui devient après réflexion $\left(\frac{r_i + r'_i}{2}\right) ft$, contient $\left(\frac{r_i - r'_i}{2}\right) ft$ de chaleur polarisée dans le plan de réflexion, laquelle peut être regardée comme mélangée à $r'_i ft$ de chaleur naturelle.

De même les rayons absorbés d'intensité totale $\left(\frac{a_i + a'_i}{2}\right) ft$ contiendraient, *si leur état ne changeait pas lorsqu'ils pénètrent dans le corps,* $\left(\frac{a'_i - a_i}{2}\right) ft$ polarisée perpendiculairement au plan d'incidence, mélangée à $a_i ft$ de chaleur naturelle.

Or $\left(\frac{a'_i - a_i}{2}\right) ft = \left(\frac{r_i - r'_i}{2}\right) ft$; donc dans les circonstances énoncées les rayons réfléchis et les rayons absorbés contiennent des quantités de chaleur polarisée précisément égales; mais les deux plans de polarisation sont rectangulaires, et ces deux portions, si on les superposait, donneraient $(r_i - r'_i) ft$ de chaleur naturelle qui, ajoutée à $r'_i ft$ et à $a_i ft$, reproduisent ft, c'est-à-dire le faisceau incident.

Même énoncé bien évidemment pour les rayons émis qui,

Digitized by Google

superposés aux rayons réfléchis, doivent donner de la chaleur naturelle, et de même qualité et composition que les rayons provenant d'un élément noir.

En prenant des notations analogues, on a

$$\varepsilon_i = \mathrm{E}_i ft = \left(\frac{e_i + e'_i}{2}\right) ft, \qquad \left(\frac{c'_i - e_i}{2}\right) ft = \left(\frac{r_i - r'_i}{2}\right) ft,$$

d'où

$$e_i + e'_i = a_i + a'_i,$$
$$c'_i - e_i = a'_i - a_i,$$

et enfin

$$e_i = a_i,$$
$$e'_i = a'_i,$$
$$\mathrm{E}_i = \mathrm{A}_i;$$

donc

$$e_i ft = [1 - \varphi_0(i, \lambda_1)] f_1 t + [1 - \varphi_0(i, \lambda_2)] f_2 t + \ldots + [1 - \varphi_0(i, \lambda_n)] f_n t,$$

$$e'_i ft = [1 - \varphi'(i, \lambda_1)] f_1 t + [1 - \varphi'(i, \lambda_2)] f_2 t + \ldots + [1 - \varphi'(i, \lambda_n)] f_n t.$$

Il suffit de jeter un coup d'œil sur les formules précédentes pour se rappeler ou pour reconnaître :

1° Que la chaleur émise obliquement est polarisée perpendiculairement au plan d'émission, et qu'on peut facilement déduire l'état de polarisation des rayons émis lorsqu'on connaît la loi qui régit la réflexion des rayons incidents (*);

2° Qu'à même température toutes les surfaces émet-

(*) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXII, p. 121 et suivantes. M. Kirchhoff n'avait sans doute pas connaissance de ce travail, quand il semble s'attribuer cette proposition, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXII, p. 186.

Digitized by Google

tent de la chaleur contenant les mêmes espèces de rayons, mais qu'elles les émettent en proportions différentes.

3° Que conséquemment les chaleurs émises, à même température, par des surfaces diverses sont de compositions différentes (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXIV, p. 951, et t. XXXVIII, p. 442).

C'est dans la chaleur envoyée par le noir de fumée que chaque espèce de rayons a, pour une température donnée, son intensité *maximum*. D'où résulte qu'entre plusieurs surfaces progressivement et également échauffées, ce sont celles qui sont revêtues de noir de fumée ou d'une substance noire analogue qui doivent être les premières à devenir lumineuses (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXVIII, p. 977).

Nous avons implicitement montré dans ce qui précède que la chaleur complexe qui chemine dans une enceinte à t°, en partie réfléchissante, est naturelle, et que pour la qualité et quantité elle est toujours la même que si la paroi était tout entière dénuée de pouvoir réflecteur. Il a suffi de prouver que, dans une enceinte noire, on peut sans modifier l'état de la chaleur remplacer successivement un nombre quelconque des éléments primitifs par des éléments doués de pouvoirs réflecteurs. Mais si l'on conçoit une enceinte close, tout entière en platine poli, par exemple, on peut se demander si, lorsqu'on portera l'enveloppe extérieure à t°, la chaleur interne sera naturelle, et prendra toujours même intensité et même qualité.

La solution directe de cette question a de l'intérêt, et nous allons la traiter avec quelques développements dans le cas d'une enceinte *sphérique*.

Quel que soit l'état initial de l'enceinte, comme les faisceaux qui y circulent sont partiellement absorbés toutes les fois qu'ils rencontrent la surface, il est clair que si rien ne rentrait dans l'intérieur, que s'ils n'étaient pas renouvelés,

Digitized by Google

ils seraient rapidement éteints. On peut donc faire abstraction de ces rayons, et ne considérer que ceux qui pénètrent continûment, provenant de la paroi que nous supposerons immédiatement à t°.

Suivons les rayons $E_1 ft$ qui entrent sous un angle déterminé i, ce que nous en dirons s'applique à tous les autres. On peut les regarder comme formés au premier instant de

$$[1-\varphi_0(i_1,\lambda_1)]\frac{f_1 t}{2}+[1-\varphi_0(i_1,\lambda_2)]\frac{f_2 t}{2}+\ldots+[1-\varphi_0(i_1,\lambda_n)]\frac{f_n t}{2},$$

polarisés dans le plan d'émergence, et de

$$[1-\varphi'(i_1,\lambda_1)]\frac{f_1 t}{2}+[1-\varphi'(i_1,\lambda_2)]\frac{f_2 t}{2}+\ldots+[1-\varphi'(i_1,\lambda_n)]\frac{f_n t}{2},$$

polarisés dans un plan perpendiculaire.

φ_0 étant plus grand que φ', la chaleur qui pénètre est polarisée perpendiculairement au plan qui contient le rayon et la normale à l'élément ω_1 par lequel elle entre. Au deuxième instant, ils éprouvent une réflexion sous l'angle i_2 sur ω_2 (*), et deviennent, les premiers

$$[1-\varphi_0(i_1,\lambda_1)]\varphi_0(i_2,\lambda_1)\frac{f_1 t}{2}+[1-\varphi_0(i_1,\lambda_2)]\varphi_0(i_2,\lambda_2)\frac{f_2 t}{2}+\ldots$$
$$+[1-\varphi_0(i_1,\lambda_n)]\varphi_0(i_2,\lambda_n)\frac{f_n t}{2},$$

qu'on doit joindre aux rayons émergents de ω_2 sous ce même angle

$$[1-\varphi_0(i_2,\lambda_1)]\frac{f_1 t}{2}+(1-\varphi_0(i_2,\lambda_2)]\frac{f_2 t}{2}+\ldots+[1-\varphi_0(i_2,\lambda_n)]\frac{f_n t}{2},$$

(*) Quand on se borne au cas de l'enceinte sphérique, comme nous le faisons ici, on a

$$i_1=i_2=\ldots=i_m.$$

Nous avons conservé les indices, pour indiquer l'ordre des opérations.

Digitized by Google

ce qui donne

$$\frac{f_1 t}{2} - \varphi_0(i_1,\lambda_1)\varphi_0(i_2,\lambda_1)\frac{f_1 t}{2} + \frac{f_2 t}{2} - \varphi_0(i_1,\lambda_2)\varphi(i_2,\lambda_2)\frac{f_2 t}{2} + \ldots + \frac{f_n t}{2} - \varphi_0(i_1,\lambda_n)\varphi_0(i_2,\lambda_n)\frac{f_n t}{2},$$

et les seconds

$$\frac{f_1 t}{2} - \varphi'(i_1,\lambda_2).\varphi'(i_2,\lambda_1)\frac{f_1 t}{2} + \frac{f_1 t}{2} - \varphi'(i_1,\lambda_2).\varphi'(i_2,\lambda_2)\frac{f_2 t}{2} + \ldots + \frac{f_n t}{2} - \varphi'(i_1,\lambda_n).\varphi'(i_2,\lambda_n)\frac{f_n t}{2}.$$

Au $m^{ième}$ instant, après réflexion sous l'angle i_m et jonction avec les rayons émergents sous cet angle de ω_m, on trouve

$$\frac{1}{2}(f_1 t + f_2 t + \ldots + f_n t) - \varphi_0(i_1,\lambda_1)\varphi_0(i_2,\lambda_1)\ldots\varphi_0(i_m,\lambda_1)\frac{f_1 t}{2} - \varphi_0(i_1,\lambda_2)\varphi_0(i_2,\lambda_2)\ldots\varphi_0(i_m,\lambda_2)\frac{f_2 t}{2} - \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots - \varphi_0(i_1,\lambda_n)\varphi_0(i_2,\lambda_n)\ldots\varphi_0(i_m,\lambda_n)\frac{f_n t}{2},$$

polarisés dans le plan de réflexion,

$$\frac{1}{2}(f_1 t + \ldots + f_n t) - \varphi'(i_1,\lambda_1)\varphi'(i_2,\lambda_1)\ldots\varphi'(i_m,\lambda_1)\frac{f_1 t}{2} - \varphi'(i_1,\lambda_2)\varphi'(i_2,\lambda_2)\ldots\varphi'(i_m,\lambda_2)\frac{f_2 t}{2} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots - \varphi'(i_1,\lambda_n)\varphi'(i_2,\lambda_n)\ldots\varphi'(i_m,\lambda_n)\frac{f_n t}{2},$$

polarisés perpendiculairement au plan d'émergence.

Digitized by Google

Si m est suffisamment grand, les produits

$$\varphi_0(i_1,\lambda_1)\varphi_0(i_2,\lambda_1)\ldots\varphi_0(i_m,\lambda_1)$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$\varphi'(i_1,\lambda_1)\varphi'(i_2,\lambda_1)\ldots\varphi'(i_m,\lambda_1)$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

sont négligeables, car chacune des quantités φ_0 ou φ' est une fraction moindre que l'unité; et par conséquent ces produits peuvent être rendus plus petits qu'une quantité assignée d'avance aussi petite qu'on voudra. Donc la chaleur qui chemine à l'intérieur sous une direction quelconque devient promptement naturelle et égale à

$$ft = f_1 t + f_2 t + \ldots + f_n t,$$

c'est-à-dire identique de tout point pour la composition et la qualité à celle qui chemine dans une enceinte noire.

Les rayons dont on a suivi la marche étant quelconques, il est clair que ce qui vient d'être dit s'applique à toute la chaleur qui a pénétré dans l'enceinte.

Les considérations précédentes montrent aussi comment toute perturbation accidentelle ou originaire tend à disparaître et à s'effacer sous l'influence des causes permanentes qui agissent pour rétablir l'équilibre.

Enfin, bien que deux ou plusieurs surfaces en platine, en or, en argent, émettent à même température des chaleurs de compositions différentes, on verra, par un calcul tout pareil, que dans une enceinte à parois mixtes, platine et or par exemple, l'équilibre s'établira, qu'alors la composition de la chaleur en circulation sera devenue la même que dans une enceinte noire, et qu'à partir de ce moment les choses se maintiendront sans altération.

Il suffira de remplacer les pouvoirs réflecteurs réels φ_0, φ', du platine, par les pouvoirs ψ_0, ψ' de l'or, toutes les fois

Digitized by Google

que la réflexion et l'émission conjuguées se feront par un élément de cette nature.

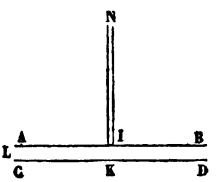
§ III.

Absorption et rayonnement de la chaleur par une lame diathermane.

Les relations précédemment indiquées entre les pouvoirs réflecteurs, absorbants et émissifs, ne sont plus applicables dans le cas des corps diathermanes. Toutefois les quantités de chaleur *émises* et *absorbées* par une lame diathermane sont encore égales ; c'est ce que nous allons développer ici.

Considérons d'abord des rayons homogènes d'intensité $f_1 t$ tombant normalement suivant NI sur la première sur-

Fig. 5.



face AB de la lame L. Posons, pour abréger,

$$\varphi(i, \lambda_1) = \varphi_1,$$

φ_1 représentera le pouvoir réflecteur *réel* de cette surface pour les rayons dont la longueur d'onde est λ_1. Nous allons suivre la marche de ces rayons et sommer tout ce qui sortira suivant la direction IN, contraire à celle des rayons incidents.

1° Chaleur réfléchie tout d'abord sur AB

$$\varphi_1 . f_1 t;$$

2° la chaleur qui pénètre est $(i - \varphi_1) f_1 t$. Dans le trajet de

Digitized by Google

l'épaisseur $IK = \delta$ il en est absorbé une fraction $\psi(\delta, \lambda_1)$ que nous écrirons $\psi_1 \delta$; ce qui arrive au point K égale $(1 - \varphi_1)(1 - \psi_1 \delta) f_1 t$. Là, réflexion qui réduit le faisceau à $(1 - \varphi_1)(1 - \psi_1 \delta) . \varphi_1 . f_1 t$. Puis nouvelle absorption après laquelle il devient $(1 - \varphi_1)(1 - \psi_1 \delta)^2 \varphi_1 . f_1 t$. Enfin, émergence suivant IN du faisceau devenu égal à

$$\varphi_1 (1 - \varphi_1)^2 (1 - \psi_1 \delta)^2 f_1 t;$$

3° la chaleur $(1 - \varphi_1)(1 - \psi_1 \delta)^2 \varphi_1 f_1 t$ éprouve deux nouvelles réflexions, deux nouvelles réductions par absorption, et émerge avec l'intensité

$$\varphi_1^3 (1 - \varphi_1)^2 (1 - \psi_1 \delta)^4 . f_1 t.$$

En continuant et sommant, on trouve

$$\rho_1 = \varphi_1 + \frac{\varphi_1 (1 - \varphi_1)^2 (1 - \psi_1 \delta)^2}{1 - \varphi_1^2 (1 - \psi_1 \delta)^2}$$

pour la fraction de $f_1 t$ *réfléchie* par la lame.

Par un calcul tout pareil on aura

$$\tau_1 = \frac{(1 - \varphi_1)^2 (1 - \psi_1 \delta)}{1 - \varphi_1^2 (1 - \psi_1 \delta)^2},$$

fraction de la chaleur $f_1 t$ *transmise* par la lame;

$$a_1 = \frac{(1 - \varphi_1) \psi_1 \delta}{1 - \varphi_1 (1 - \psi_1 \delta)},$$

fraction de la chaleur $f_1 t$ *absorbée* par la lame;

$$a_1 + \tau_1 + \rho_1 = 1,$$

comme cela doit être.

Digitized by Google

Pour toutes les radiations $f_2 t, \ldots, f_n t$, même calcul :

$$\rho_n = \varphi_n + \frac{\varphi_n (1 - \varphi_n)^2 (1 - \psi_n \delta)^2}{1 - \varphi_n^2 (1 - \psi_n \delta)^2},$$

$$\tau_n = \frac{(1 - \varphi_n)^2 (1 - \psi_n \delta)}{1 - \varphi_n^2 (1 - \psi_n \delta)^2},$$

$$a_n = \frac{(1 - \varphi_n) \psi_n \delta}{1 - \varphi_n (1 - \psi_n \delta)},$$

$$a_n + \rho_n + \tau_n = 1.$$

Pour une chaleur incidente $ft = f_1 t + f_2 t + \ldots + f_n t$ contenant toutes les espèces de rayons,

$$\rho = \frac{\rho_1 f_1 t + \rho_2 f_2 t + \ldots + \rho_n f_n t}{f_1 t + f_2 t + \ldots + f_n t},$$

fraction de la chaleur complète ft *réfléchie* par la lame

$$\tau = \frac{\tau_1 f_1 t + \tau_2 f_2 t + \ldots + \tau_n f_n t}{f_1 t + f_2 t + \ldots + f_n t},$$

fraction de la chaleur complète ft *transmise* par la lame;

$$a = \frac{a_1 f_1 t + a_2 f_2 t + \ldots + a_n f_n t}{f_1 t + f_2 t + \ldots + f_n t},$$

fraction de la chaleur complète ft *absorbée* par la lame;

$$a + \rho + \tau = 1.$$

Lorsque la nature de la lame est telle, que pour des valeurs finies, mais très-petites, de l'épaisseur x on ait $\psi_1 x$, $\psi_2 x, \ldots, \psi_n x$ égales à l'unité, ou en différant de quantités absolument négligeables, le corps est athermane; car on a

$$\tau_1 = 0, \quad \tau_2 = 0 \ldots, \quad \tau_n = 0,$$

et par suite

$$\tau = 0,$$

Digitized by Google

et on retombe sur les expressions connues relatives aux corps de cette espèce

$$\rho_1 = \varphi_1, \quad \rho_2 = \varphi_2, \ldots, \quad \rho_n = \varphi_n,$$

$$\text{pouvoir réflecteur apparent} = \frac{\varphi_1 f_1 t + \ldots + \varphi_n f_n t}{f_1 t + \ldots + f_n t},$$

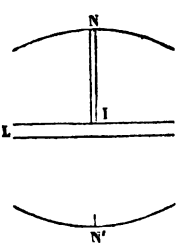
$$a_1 = 1 - \varphi_1, \ldots, \quad a_n = 1 - \varphi_n,$$

$$\text{pouvoir absorbant apparent} = \frac{(1-\varphi_1) f_1 t + \ldots + (1-\varphi_n) f_n t}{f_1 t + \ldots + f_n t}.$$

Revenons à la lame diathermane.

Si elle est placée dans une enceinte noire, N envoie vers

Fig. 6.



N′ la chaleur ft, qui se partage, comme on vient de le voir, en trois portions ρft, τft, aft.

En sens contraire, de I vers N, marche ρft réfléchie par la lame; τft provenant de la paroi noire N′ et transmise par la lame; enfin eft provenant de la lame elle-même et *émise* par elle. On doit avoir pour l'équilibre $e + \rho + \tau = 1$. Donc eft, chaleur *émise par la lame*, égale aft, quantité absorbée.

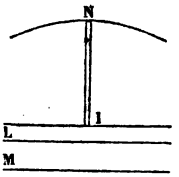
On voit ici quel sens nouveau il faut attribuer aux mots *émis* et *absorbé*.

Si derrière la lame L se trouve un corps athermane M

Digitized by Google

doué de pouvoir réflecteur R, la chaleur incidente ft ve-

Fig. 7.



nant de N en I se partage en plusieurs parties, savoir :

1° Chaleur qui revient suivant IN après réflexion, soit sur la lame, soit sur M. Elle est

$$\left(\rho + \frac{R\tau^2}{1-\rho R}\right) ft;$$

2° Chaleur absorbée par la lame

$$aft;$$

3° Chaleur transmise, absorbée par M

$$\frac{\tau(1-R)}{1-\rho R} \cdot ft;$$

4° Chaleur transmise réfléchie sur M vers la lame et absorbée par elle

$$\frac{\tau . R . a}{1-\rho R} \cdot ft.$$

En sommant, remplaçant a par $1-\rho-\tau$, et réduisant, on trouve bien ft.

Pour l'équilibre, il faut que la chaleur totale revenant suivant IN soit égale à ft. Or

1° La réflexion sur la lame et sur M donne

$$\left(\rho + \frac{R\tau^2}{1-\rho R}\right) ft;$$

Digitized by Google

2° La lame émet

$$eft;$$

3° Le corps M envoie $(1-R)ft$ qui, transmise en partie, donne, soit immédiatement, soit après réflexions diverses, en tout

$$\left[\frac{(1-R)\tau}{1-\rho R}\right]ft;$$

4° La chaleur émise primitivement par la lame vers le corps M et qui, après des réflexions diverses, émerge suivant IN, est

$$\left(\frac{eR\tau}{1-\rho R}\right)ft.$$

La somme est bien ft pourvu que l'on pose, comme cela doit être, $e+\rho+\tau=1$ et qu'on remplace e par $1-\rho-\tau$. Ce dernier calcul a été fait explicitement pages 27 et 34 dans la *Notice sur mes travaux scientifiques* imprimée et remise à tous les membres de l'Académie des Sciences dans la deuxième quinzaine d'octobre 1859.

Dans un Mémoire de M. P. Desains et moi intitulé : *Équilibre de la chaleur dans les enceintes. Études sur l'émission du sel gemme*, inséré aux *Comptes rendus de l'Académie*, en janvier 1853, t. XXXVI, p. 84 et suivantes, on pose en principe que le sel gemme doit s'échauffer par absorption et qu'il doit avoir une émission égale. On calcule ce qu'absorbe la lame de sel gemme en retranchant de l'unité ce qu'elle réfléchit et ce qu'elle transmet, nombres donnés par l'expérience. Puis, prenant la quantité émise égale à la quantité absorbée, on calcule ce que doit envoyer par rayonnement un système mixte formé par un métal ou en général un corps réfléchissant et par la lame de sel gemme. L'expérience donne des nombres parfaitement d'accord avec le calcul et confirme ainsi l'exactitude du principe.

Digitized by Google

Le Mémoire est terminé par les conclusions suivantes :

» 1° Malgré son extrême perméabilité pour la chaleur, le sel gemme en absorbe une partie appréciable.

» 2° La grandeur de l'absorption varie avec la qualité des rayons; elle est très-petite pour la chaleur solaire et pour la chaleur des lampes.

» 3° Avec la lame de faible épaisseur que nous avons employée, elle s'élève déjà à 0,10 environ pour la chaleur des corps à 100°, d'où résulte qu'une pareille lame à 100°, placée dans une enceinte noircie à même température et perpendiculairement à la ligne qui joint deux éléments, enverrait vers le second 83,5 rayons transmis, 10,5 *émis*, 6 réfléchis, total 100, c'est-à-dire précisément ce qu'elle en aurait reçu. »

Dans ces dernières années MM. Kirchhoff et Bunsen ont aussi admis que les corps transparents qui émettent dans une certaine proportion une radiation déterminée, l'absorbent en même proportion, et ils ont fait de ce principe une application brillante. C'est pour ce motif que nous avons cru devoir rappeler les dates des publications où ces idées avaient reçu de M. Desains et moi une première énonciation et une première preuve.

§ IV.

Remarques sur la forme des expressions $f_1, f_2, \ldots, f_n$, *ou en d'autres termes sur la loi du rayonnement.*

Les travaux de Newton sur la décomposition de la lumière et sur les anneaux des lames minces ont montré d'une part que l'indice de réfraction et la couleur sont inséparablement unis; d'autre part ils ont fourni les premiers éléments pour la détermination de la longueur d'onde de chacun des rayons colorés. Ce dernier travail a été confirmé et étendu par les recherches modernes sur la diffrac-

Digitized by Google

tion ; le premier a été rendu plus sûr et plus précis par la découverte des raies qui établissent des points de repère fixes dans toutes les parties du spectre visible. On a même quelques données sur les intensités relatives des rayons rouges, jaunes, etc., malgré la difficulté des comparaisons, lorsque la nuance n'est pas la même.

Il n'existe plus rien, ni points de repère, ni mesures d'aucun genre pour la partie obscure du spectre solaire.

Sous le rapport de la chaleur, l'étude est encore moins avancée, bien que peut-être elle n'offre pas de difficultés plus grandes relativement à la partie lumineuse. Quoi qu'il en soit, de longtemps on n'aura ni les valeurs relatives de $f_1 t$, $f_2 t$,..., ni les valeurs correspondantes de λ_1, λ_2,..., s'étendant à *toutes les parties* de la chaleur solaire.

Eût-on résolu d'ailleurs et complétement les questions difficiles que nous venons d'indiquer, la détermination de ft n'en serait guère plus avancée. Sans parler de t, qui est inconnue, rien ne prouve que la chaleur du soleil soit émise par un corps dénué de pouvoir réflecteur. S'il était solide et que son pouvoir émissif différât de l'unité, au lieu des rapports $\frac{f_h t}{f_n t}$,..., on aurait obtenu les quotients $\frac{[1-\varphi(i,\lambda_h)]f_h t}{[1-\varphi(i,\lambda_n)]f_n t}$.

S'il était totalement ou partiellement gazeux, le lien entre la quantité observée et la quantité cherchée serait encore plus inconnu. Enfin, dans tous les cas, la chaleur originaire a subi des modifications profondes en traversant l'atmosphère. Les rayons obscurs du spectre, moins réfrangibles que le rouge, traversent facilement des épaisseurs de verre ou d'eau qui auraient arrêté depuis longtemps jusqu'à la dernière trace de la chaleur provenant d'une source à basse température, au-dessous de 150° par exemple, et celle-ci se réfléchit bien plus abondamment sur les métaux polis. Il est donc possible que les rayons

Digitized by Google

analogues n'existent plus dans la chaleur solaire telle qu'elle nous arrive à la surface de la terre.

L'analyse qualitative et quantitative des chaleurs artificielles offre des difficultés plus grandes encore. Toutefois signalons quelques côtés avantageux : 1° on pourrait observer les rayonnements avant toute altération, si on savait les isoler ; 2° on peut prendre un corps rayonnant noir, et 3° le porter à des températures *connues* et *variables*. Ce dernier point est très-important, puisque ce n'est qu'en faisant des expériences de ce genre qu'on acquerra des notions sur la marche et la forme des fonctions f_1, $f_2, \ldots, f_n$.

Parmi les nombreuses hypothèses qu'on peut faire sur ces expressions, il en est deux que nous voulons particulièrement noter. 1° A chaque température t naîtrait un rayon nouveau doué de propriétés nouvelles. La chaleur d'un corps à très-basse température serait simple ou à peu près simple. Elle se compliquerait de plus en plus, à mesure que s'élèverait la température. Si les fonctions croissaient toujours sans maximum, la chaleur lumineuse émise par un corps noir serait accompagnée de toutes les chaleurs antérieures. Si les fonctions étaient susceptibles de décroître pour un accroissement de la variable, et si, à partir d'un certain point, elles devenaient nulles ou sensiblement nulles, tel rayon obscur pourrait n'exister plus dans la chaleur émise à une très-haute température, de même que les rayons lumineux ne se rencontrent pas dans la chaleur obscure. 2° A toute température, à la plus basse comme à la plus haute, existeraient tous les divers rayons simples, mais dont l'intensité serait combinée et varierait suivant une telle loi, que ceux-là qui sembleraient d'abord absents, parce que leur intensité serait insensible à nos moyens d'observation, pourraient, par suite de l'élévation de la température, prendre une valeur prépondérante.

Entre ces deux hypothèses, nous nous arrêterons de pré-

Digitized by Google

férence à la seconde, comme plus susceptible d'être soumise à quelques vérifications expérimentales.

Les recherches de MM. Dulong et Petit, que les nôtres ont confirmées sur ce point, ont montré que, au-dessous de 300°, ft varie à peu près comme Aa^t, a étant une constante égale à 1,0077.

Il est dès lors naturel de supposer que la forme exponentielle est la forme générale des expressions $f_1, f_2, \ldots, f_n$, le commencement de la série représentant les rayonnements obscurs, la fin représentant les rayonnements lumineux ou du moins ceux qui le deviennent lorsqu'ils atteignent une intensité suffisante. Il faudra satisfaire à deux conditions : que les seconds soient insensibles au-dessous de 500 à 550°, qu'ils soient au contraire prédominants aux températures élevées. On le fait sans peine en donnant aux constantes a_1, $a_2, \ldots, a_n$ bases des exponentielles, des valeurs très-légèrement croissantes, et en prenant au contraire A_1, $A_2, \ldots$ beaucoup plus grandes que A_m, A_n (*).

L'indétermination étant encore extrême, essayons de trouver de nouvelles données dans des phénomènes d'un autre ordre.

Pour un moment, supposons connus

$$ft = f_1 t + f_2 t + \ldots + f_n t,$$

et ensuite les pouvoirs émissifs réels de toutes les substances solides $[1 - \varphi(i, \lambda_1)]$, $[1 - \varphi(i, \lambda_2)], \ldots, [1 - \varphi(i, \lambda_n)]$. Comme les pouvoirs réflecteurs, ainsi que nous l'avons fait remarquer plus haut, et par suite les pouvoirs émissifs, paraissent être sensiblement constants pour beaucoup de rayons de longueurs d'ondes très-différentes, on obtien-

(*) Il est clair que dans ce chapitre les lettres $A_1, A_2, \ldots, a_1, a_2, \ldots$, reçoivent un sens nouveau qui n'a aucun rapport avec celui qui leur était attribué dans les chapitres précédents.

Digitized by Google

drait les pouvoirs émissifs apparents E, en multipliant 2, 3, 4, 5, . . ., groupes de fonctions $f_1, f_2, \ldots$, par les pouvoirs émissifs réels correspondant et divisant par ft :

$$(1)\qquad \begin{cases} \mathrm{E}ft = [1 - \varphi(i,\lambda_1)]\,(f_1 t + f_2 t \ldots) + \ldots \\ \qquad + [1 - \varphi(i,\lambda_l)]\,(f_l t + f_m t) + [1 - \varphi(i,\lambda_n)] f_n t. \end{cases}$$

Cette relation donnerait les pouvoirs émissifs *apparents* d'un certain corps à toutes températures. Pour une autre substance, on aurait de même, quel que fût t,

$$(2)\qquad \begin{cases} \mathrm{E}'ft = [1 - \psi(i,\lambda_1)]\,(f_1 t + f_2 t) + \ldots \\ \qquad + [1 - \psi(i,\lambda_k)]\,(f_k t \ldots) + \ldots [1 - \psi(i,\lambda_n)] f_n t, \end{cases}$$

les groupes entre parenthèses ( ) de la relation (2) n'étant pas en général identiques à ceux de la relation (1).

Réciproquement, si on parvient à connaître pour quelques rayons simples les pouvoirs émissifs *réels* de telles et telles substances, et aussi leurs pouvoirs émissifs *apparents* à diverses températures, on pourra, par une sorte de tâtonnement, essayer de retrouver chacun des groupes ( ) dans les équations (1) et (2), et par suite aussi ft. On aura d'autant plus de chances de réussite que les pouvoirs émissifs *apparents*, déterminés à des températures élevées, seront plus nombreux. Malheureusement nous n'avons fait ce travail, M. P. Desains et moi, que sur le platine et sur le borate de plomb ; et, à notre connaissance, nul autre physicien n'a tenté rien de pareil. Ajoutons que, dans ces recherches (*Comptes rendus*, t. XXXVIII, p. 440, et *Notice sur les travaux scientifiques* de M. de la Provostaye, p. 23), nous avions pour principal but d'établir que, lorsque la température s'élève, le pouvoir émissif des métaux s'accroît, et qu'au contraire celui des corps diffusants diminue. Il n'était donc pas nécessaire de connaître la température supérieure 550° avec la dernière précision, et l'on n'a pas non plus

Digitized by Google

soumis à un examen particulier la question de savoir si le pouvoir émissif du borate est à 100° rigoureusement égal à celui du noir de fumée. Il en diffère peu, nous ne pouvons rien affirmer de plus.

Voici donc le petit nombre d'éléments qu'on a pu mettre en œuvre :

Pouvoir émissif apparent du platine.	à 100	0,10
	à 550	0,14
Pouvoir émissif apparent du borate de plomb.....	à 100°	1 environ.
	à 550	0,75

Quant aux pouvoirs émissifs *réels*, on n'en connaît aucun avec exactitude ; mais il est à croire qu'on peut avoir, pour les rayons extrêmes, des valeurs bien voisines de la vérité. Il suffit de regarder le pouvoir émissif apparent, correspondant à 100°, comme étant égal ou très-peu supérieur au pouvoir émissif *réel* relatif aux premiers rayons obscurs si le corps rayonnant est un métal ; de le regarder comme égal ou très-peu inférieur si ce corps est diffusant. De même, pour déterminer la valeur du pouvoir émissif *réel* relatif aux rayons lumineux extrêmes, on le supposera égal au pouvoir absorbant de la substance pour les rayons solaires. Ce pouvoir absorbant est connu, soit directement, soit comme complémentaire du pouvoir réflecteur apparent. C'est ainsi qu'on peut admettre comme exact ou très-probable que le platine a pour la chaleur obscure $f_1 t$ le pouvoir émissif réel 0,096, qu'il a pour la chaleur lumineuse $f_n t$ le pouvoir 0,4 (le pouvoir réflecteur du platine pour la chaleur solaire étant égal à 0,6), enfin que le borate de plomb a pour la chaleur obscure le pouvoir émissif réel égal à 1, et pour la chaleur lumineuse égal à 0,2.

Naturellement il ne s'agit pas de retrouver tous les rayonnements distincts contenus dans ft ; mais, de même qu'avec trois couleurs principales on reproduit à peu près la

Digitized by Google

lumière blanche et les résultats de sa décomposition, il s'agit de savoir s'il est possible de reproduire approximativement la marche du rayonnement total et son intensité aux diverses températures en adoptant 2, 3, 4,..., termes convenablement choisis. Ce problème est bien autrement difficile que le premier, puisque pour la lumière il s'agit d'une composition fixe, tandis que pour la chaleur, de ce que l'expression choisie pour ft représente à peu près à t^o sa composition et qualité, il ne s'ensuit nullement qu'elle continue à les représenter à des températures très-différentes.

Voyons d'abord si, en prenant pour les corps noirs

$$(1) \qquad ft = A_1 a_1^t + A_n a_n^t,$$

et, par suite, pour le platine

$$(2) \qquad Eft = 0,096 A_1 a_1^t + 0,4 A_n a_n^t,$$

pour le borate de plomb

$$(3) \qquad E' ft = A_1 a_1^t + 0,2 . A_n a_n^t,$$

on peut reproduire les valeurs de E et de E′ telles que l'observation les a données. Après quelques essais, on reconnaît qu'en prenant dans la relation (2)

$$\left.\begin{array}{l} a_1 = 1,0077 \\ a_n = 1,0137 \end{array}\right\} \quad \text{et} \quad \frac{A_1}{A_n} = 150,$$

on trouve

$$\text{à } 100^o \quad E = 0,10,$$
$$\text{à } 550^o \quad E = 0,14.$$

Mais on ne trouverait pour E′ que des valeurs très-inexactes (à 100° 0,99 et à 550° 0,926), et il faudrait poser

Digitized by Google

$\frac{A_1}{A_n} = 58$ pour en obtenir d'admissibles

$$\begin{pmatrix} E = 0,975 & \text{à} & 1 \\ E' = 0,75 & \text{à} & 550^\circ \end{pmatrix}.$$

Mais A_1 et A_n étant des constantes, leur rapport doit demeurer le même dans les équations (1), (2), (3), et il est facile de voir qu'un changement de a_n ne saurait ramener l'accord. Par conséquent, ft ne peut être représentée par une expression à deux termes.

On est plus heureux si l'on pose

$$(4) \qquad ft = A_1 a_1^t + A_k a_k^t + A_n a_n^t,$$

$$(5) \qquad E_1 ft = 0,096 \left(A_1 a_1^t + A_k a_k^t \right) + 0,4\, A_n a_n^t,$$

$$(6) \qquad E' ft = A_1 a_1^t + 0,2 \left(A_k a_k^t + A_n a_n^t \right),$$

et qu'on prenne

$$\begin{aligned} a_1 &= 1,0077, & \frac{A_1}{A_n} &= 130, \\ a_k &= 1,0127, & \frac{A_k}{A_n} &= 2. \\ a_n &= 1,0137, & & \end{aligned}$$

En substituant dans les équations (5) et (6), on trouve

$$\begin{aligned} E &= 0,10 \quad \text{à } 100^\circ, & E' &= 0,97 \quad \text{à } 100^\circ, \\ E &= 0,14 \quad \text{à } 550^\circ, & E' &= 0,75 \quad \text{à } 550^\circ. \end{aligned}$$

Nous admettrons volontiers que, vu l'insuffisance des données, le dernier essai qui réduit les radiations à trois ne mérite qu'une adhésion provisoire, *donec corrigatur;* qu'il serait fort utile, pour mieux fixer la valeur des constantes et particulièrement de a_k et de a_n, de chercher le pouvoir émissif apparent du platine à des températures de 700, 800° par exemple, exactement connues, et de comparer les ré-

Digitized by Google

sultats observés aux résultats calculés; qu'il le serait aussi de s'assurer pour un troisième corps inaltérable au feu que son émission $E''ft$ peut être représentée par une expression analogue. L'expérience, et une expérience qui n'est nullement impossible, pourra amener ces perfectionnements nécessaires; de plus, elle indiquera s'il faut recourir à 4, 5, 6, 7 radiations distinctes pour reproduire suffisamment les phénomènes. Ce qui nous importait ici, c'était d'arriver à une *formule rationnelle* destinée à représenter la loi du rayonnement des différents corps, et de donner une marche méthodique qui permît de la rendre plus correcte.

Depuis les recherches exécutées dans les vingt ou trente dernières années, il n'était plus possible d'admettre avec MM. Dulong et Petit la constance du pouvoir émissif. Leur loi de refroidissement ne pouvait s'étendre à des températures élevées. En acceptant les idées qui viennent d'être exposées, et supposant provisoirement que trois exponentielles suffisent, le refroidissement dans une enceinte noircie et vide à θ° d'un corps noir à $(\theta + t)^\circ$ serait donné par

$$A_1 a_1^\theta \left(a_1^t - 1\right) + A_h a_h^\theta \left(a_h^t - 1\right) + A_n a_n^\theta \left(a_n^t - 1\right),$$

celui d'un corps en platine ou revêtu de platine par

$$0{,}096\, A_1 a_1^\theta \left(a_1^t - 1\right) + 0{,}096\, A_h a_h^\theta \left(a_h^t - 1\right) + 0{,}4\, A_n a_n^\theta \left(a_n^t - 1\right).$$

. . . . . .

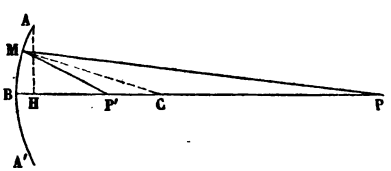
Digitized by Google

§ V.

Échange de chaleur entre une source et un thermomètre dénués l'un et l'autre de pouvoir réflecteur, par l'intermédiaire d'un miroir concave.

Dans ce qui suit, le miroir sera supposé avoir une petite ouverture; toutefois il n'en a pas moins une étendue finie, et dès lors si l'on veut déterminer comment la présence de ce réflecteur influe sur l'intensité de la chaleur envoyée de P à P′, il faut tenir compte de la divergence des rayons

Fig. 8.



qui, partis de P, viennent couvrir ABA′ en écrivant que l'intensité est en raison inverse du carré de la distance.

Supposons que PC est le diamètre qui passe par le milieu B du miroir.

Soient

$$BP = p,$$
$$BP' = p',$$
$$MPB = \theta,$$
$$APB = \varepsilon,$$
$$AH = h.$$

Enfin plaçons en P, et perpendiculairement à PB, un élément rayonnant noir très-petit, de surface ω, que nous prendrons d'abord à la température t de l'enceinte, et qui deviendra source de chaleur lorsqu'on lui attribuera une température supérieure T. ω enverra vers un élément w

Digitized by Google

placé en B,

$$K\omega w\frac{ft}{p^2}.$$

Vers la zone que l'élément M décrit en tournant autour de l'axe, c'est-à-dire vers

$$2\pi p^2.\sin\theta\, d\theta,$$

ω envoie, en vertu de la loi de Lambert,

$$\frac{K\omega.2\pi p^2.\sin\theta.\cos\theta.d\theta.ft}{p^2}.$$

Vers le miroir tout entier

$$\frac{K.\omega}{p^2}.ft.2\pi p^2\int_0^{\varepsilon}\sin\theta\cos\theta\, d\theta=\frac{K\omega}{p^2}.\pi p^2\sin^2\varepsilon.ft=\frac{K\pi.\omega.h^2.ft}{p^2}$$
$$=\frac{\omega h^2 ft}{p^2},$$

si l'on détermine K de manière que l'élément ω envoie $\omega.ft$ vers la demi-sphère.

Ce faisceau conique, après réflexion sur le miroir de pouvoir réflecteur R pour la chaleur à t^0 devient

$$\frac{\omega h^2}{p^2}.R.ft.$$

Il se répand sur l'élément ω', image de ω situé en P'. L'unité de surface de ω' reçoit donc par réflexion

$$\frac{\omega}{\omega'}\frac{h^2}{p^2}.R.ft,$$

et comme

$$\frac{\omega}{\omega'}=\frac{\overline{PC}^2}{\overline{P'C}^2}=\frac{p^2}{p'^2},$$

Digitized by Google

cette quantité devient

$$\frac{h^2}{p'^2} \cdot \mathrm{R} ft.$$

Cette même unité de surface reçoit d'ailleurs, provenant de l'émission propre du miroir,

$$\frac{h^2(1-\mathrm{R})}{p'^2} ft \ (*),$$

et par conséquent en somme

$$\frac{h^2}{p'^2} ft,$$

c'est-à-dire précisément ce que lui enverrait ABA′ supposée paroi rayonnante noire à la température t^0.

Supposons maintenant que ω soit à la température T et que le pouvoir réflecteur du miroir pour cette chaleur soit R′. L'unité de surface de ω' recevra

$$\frac{h^2}{p'^2} \mathrm{R}'.f\mathrm{T} + \frac{h^2}{p'^2}(1-\mathrm{R}) ft,$$

et renverra au miroir

$$\frac{h^2}{p'^2} ft.$$

(*) En effet, ce que ω' supposé noir et à t^0, enverrait au miroir se calculerait ainsi qu'on a calculé plus haut ce que lui envoie ω : on trouverait $\frac{\omega'.h^2}{p'^2} \cdot ft$. Comme on considère ici momentanément le cas de l'enceinte en équilibre, le miroir supposé noir doit renvoyer précisément la même quantité de chaleur à ω', et $\frac{h^2}{p'^2} ft$ à l'unité de surface. Enfin le miroir doué d'un pouvoir émissif $(1-\mathrm{R})$ lui envoie nécessairement $\frac{h^2(1-\mathrm{R})ft}{p'^2}$.

Digitized by Google

L'échange initial sera

$$\varepsilon = \frac{h^2}{p'^2}(\mathrm{R}'.f\mathrm{T} - \mathrm{R}ft) \quad (*),$$

absolument comme si le miroir était une portion de la paroi portée à la température T et douée d'un pouvoir émissif R′ pour la chaleur à T, et d'un pouvoir réflecteur 1 — R pour la chaleur à t^0 provenant de ω ou de l'enceinte.

On peut supposer que ω′ soit l'une des deux bases d'un thermomètre cylindrique noir assez aplati pour que la hauteur soit négligeable par rapport aux dimensions de ω′. Cette dernière hypothèse permettra d'admettre qu'il envoie à l'enceinte entière ft par chacune de ses faces, et en tout $2ft$ lorsque sa température est t. Quand ce thermomètre a pris la température finale θ, au lieu de renvoyer

$$\frac{h^2 ft}{p'^2},$$

il renvoie au miroir

$$\frac{h^2}{p'^2} f\theta.$$

L'échange est

$$\frac{h^2}{p'^2}\mathrm{R}'f\mathrm{T} + \frac{h^2}{p'^2}(1-\mathrm{R})ft - \frac{h^2}{p'^2}f\theta = \frac{h^2}{p'^2}(\mathrm{R}'f\mathrm{T} - \mathrm{R}ft)$$
$$- \frac{h^2}{p'^2}(f\theta - ft) = \varepsilon - \frac{h^2}{p'^2}(f\theta - ft).$$

D'autre part, au moment où l'équilibre s'établit, ce que

(*) Ou plus exactement

$$\varepsilon = \frac{h^2}{p'^2}[\varphi_1(f_1\mathrm{T} - f_1 t) + \varphi_2(f_2\mathrm{T} - f_2 t) + \ldots + \varphi_n(f_n\mathrm{T} - f_n t)],$$

en écrivant, pour abréger,

$$\varphi(i, \lambda_1) = \varphi_1, \ldots, \quad \varphi(i, \lambda_n) = \varphi_n.$$

Digitized by Google

le thermomètre gagne d'un côté,

$$\varepsilon - \frac{h^2}{p'^2}(f\theta - ft),$$

est égal à ce qu'il perd dans le même temps par son échange avec le reste de l'enceinte,

$$\left(2 - \frac{h^2}{p'^2}\right)(f\theta - ft)$$

augmenté de sa perte due au contact de l'air = U.

Ce qui donne

$$\varepsilon - \frac{h^2}{p'^2}(f\theta - ft) = \left(2 - \frac{h^2}{p'^2}\right)(f\theta - ft) + U,$$

et en réduisant

$$\varepsilon = U + 2(f\theta - ft).$$

En appelant μ le poids du thermomètre, c sa chaleur spécifique, V_θ sa vitesse de refroidissement lorsqu'il est placé à θ^o dans une enceinte tout entière à t^o, on a aussi

$$\mu c V_\theta = U + 2(f\theta - ft),$$

d'où

$$\mu c V_\theta = \varepsilon,$$

$$\mu c V_\theta = \frac{h^2}{p'^2}(R' fT - R ft).$$

Il faut remarquer que si, *comme on l'a supposé*, on intercepte le rayonnement direct de la source, tout point pris en dehors de l'image ω', même dans l'espace APA', ne recevra guère plus de chaleur que si la source n'existait pas.

Digitized by Google

Échange par l'intermédiaire de deux miroirs conjugués de même nature, ayant mêmes distances focales et mêmes ouvertures, dont les axes coïncident et sont dirigés en sens contraire.

Nous supposerons d'abord que l'élément rayonnant ω, au lieu d'être exactement au foyer principal du premier miroir, occupe successivement des positions variables qui en soient de plus en plus rapprochées, et forme des images réelles ω_1 situées à des distances p_1 de plus en plus grandes; on aura toujours, pour la chaleur venant de ω et réfléchie vers ω_1,

$$\omega \frac{h^2}{p^2} \mathrm{R} f \mathrm{T}.$$

Pour la chaleur émise par le premier miroir vers ω_1 égale à celle que ω_1 émettrait vers le miroir s'il avait même température et même pouvoir rayonnant,

$$\omega_1 \frac{h^2}{p_1^2} (1 - \mathrm{R}) ft.$$

Ces deux faisceaux légèrement convergents, venant tomber sur le second miroir, deviennent après la seconde réflexion (en négligeant le changement de qualité des rayons produits par la première), le premier

$$\omega \frac{h^2}{p^2} \mathrm{R}'^2 f \mathrm{T},$$

le second

$$\omega_1 \frac{h^2}{p_1^2} \mathrm{R} (1 - \mathrm{R}) ft.$$

Ils se joignent à la chaleur émise vers le thermomètre ω' par le second miroir,

$$\omega' \frac{h^2}{p'^2} (1 - \mathrm{R}) ft.$$

Digitized by Google

Ces trois faisceaux réunis donnent sur l'unité de surface

$$\frac{\omega}{\omega'}\cdot\frac{h^2}{p^2}R'^2fT+\frac{\omega_1}{\omega'}\frac{h^2}{p_1^2}R(1-R)ft+\frac{h^2}{p'^2}(1-R)ft.$$

Quand on passe à la limite,

$$p = \text{distance focale principale} = \frac{r}{2},$$

$$p' = \frac{r}{2},$$

$$\omega' = \omega,$$

$$\frac{\omega_1}{\omega'} = \frac{p_1^2}{p'^2} = \frac{p_1^2}{\left(\frac{1}{2}r\right)^2}.$$

On trouve

$$\frac{h^2}{\left(\frac{1}{2}r\right)^2}[R'^2fT+(1-R^2)ft].$$

Comme le thermomètre à t^0 renvoie au miroir

$$\frac{h^2}{\left(\frac{1}{2}r\right)^2}ft,$$

l'échange initial est

$$\varepsilon = \frac{h^2}{\left(\frac{1}{2}r\right)^2}(R'^2fT-R^2ft)\ (*).$$

L'échange avec le thermomètre stationnaire à θ^0 est

$$\frac{h^2}{\left(\frac{1}{2}r\right)^2}[R'^2fT+(1-R^2)ft]-\frac{h^2}{\left(\frac{1}{2}r\right)^2}f\theta=\varepsilon-\frac{h^2}{\left(\frac{1}{2}r\right)^2}(f\theta-ft).$$

(*) Ou plus exactement

$$\varepsilon=\frac{h^2}{\left(\frac{1}{2}r\right)^2}[\varphi_1^2(f_1T-f_1t)+\varphi_2^2(f_2T-f_2t)+\ldots+\varphi_n^2(f_nT-f_nt)].$$

Digitized by Google

Cette quantité, gagnée d'un côté par le thermomètre au moment où l'équilibre est établi, est égale à ce qu'il perd dans le même temps, par son échange avec le reste de l'enceinte

$$\left[2 - \frac{h^2}{\left(\frac{1}{2}r\right)^2}\right](f\theta - ft)$$

et par le contact de l'air = U,

$$\varepsilon - \frac{h^2}{\left(\frac{1}{2}r\right)^2}(f\theta - ft) = \left[2 - \frac{h^2}{\left(\frac{1}{2}r\right)^2}\right](f\theta - ft) + U,$$

$$\varepsilon = 2(f\theta - ft) + U,$$

et en conservant les notations du problème précédent,

$$\mu c V_\theta = \varepsilon.$$

La valeur de ε et par suite la température finale θ sont les mêmes que si aux deux miroirs et à la source on substituait la paroi que le second miroir masque au thermomètre en lui attribuant la température T, un pouvoir émissif R'^2 pour la chaleur à T^0, et un pouvoir réflecteur $1 - R^2$ pour la chaleur à t^0.

L'effet produit doit être moindre que si on n'employait qu'un seul réflecteur; mais il faut remarquer qu'avec les deux miroirs on est bien plus maître des distances, et que, les foyers principaux une fois bien déterminés, on peut éloigner ou rapprocher à peu près à volonté ces deux appareils et par suite la source et le thermomètre, et rester sûr du succès de l'expérience, tandis qu'avec un seul miroir il faut pour chaque position de l'un des foyers déterminer rigoureusement celle du foyer conjugué correspondant.

Digitized by Google

RECHERCHES SUR L'ACÉTYLÈNE;

PAR M. BERTHELOT.

Ces recherches comprennent une série de Notes et de Mémoires présentés successivement à l'Académie depuis trois ans, sous les titres suivants :

1° Sur une nouvelle série de composés organiques, le quadricarbure d'hydrogène et ses dérivés;

2° Nouvelles recherches sur la formation des carbures d'hydrogène;

3° Synthèse de l'acétylène par la combinaison directe du carbone avec l'hydrogène;

4° Sur la synthèse de l'acétylène;

5° Nouvelles contributions à l'histoire de l'acétylène;

6° Sur un bromure d'acétylène;

7° Sur la présence et sur le rôle de l'acétylène dans le gaz de l'éclairage.

J'ai pensé qu'il serait utile de réunir ces Notes et de les reproduire dans l'ordre et sous la forme où elles ont été publiées pour la première fois.

PREMIÈRE NOTE. — *Sur une nouvelle série de composés organiques, le quadricarbure d'hydrogène et ses dérivés.*

1. Les deux gaz hydrocarbonés les plus simples sont le

Digitized by Google

gaz des marais ou protocarbure d'hydrogène..... C^2H^4,
et le gaz oléfiant ou bicarbure d'hydrogène..... C^4H^4.
L'un et l'autre de ces carbures est devenu le type d'une suite de composés représentés par une formule générale. Au gaz des marais répondent les carbures $C^{2n}H^{2n+2}$; au gaz oléfiant, les carbures $C^{2n}H^{2n}$. Chacun de ces nombreux carbures donne naissance par ses métamorphoses à un alcool, à des aldéhydes, à des acides, à des combinaisons chlorurées, bromurées, etc., en un mot à toute une série de dérivés, dont la multitude s'accroît chaque jour par suite des nouvelles découvertes.

Je viens aujourd'hui présenter à l'Académie les résultats de mes recherches sur un troisième hydrogène carboné, gazeux comme les deux précédents, représenté par une formule aussi simple et qui paraît destiné à devenir également le type d'une série générale non moins nombreuse et non moins importante : c'est l'*acétylène* ou *quadricarbure d'hydrogène*, représenté par la formule..... C^4H^2,
prototype des carbures..... $C^{2n}H^{2n-2}$.

2. L'acétylène se produit toutes les fois que l'on fait passer dans un tube chauffé au rouge le gaz oléfiant, la vapeur de l'alcool, de l'éther, de l'aldéhyde et même celle de l'esprit-de-bois. Il prend naissance lorsqu'on fait agir la vapeur du chloroforme sur le cuivre métallique; enfin il fait partie du gaz de l'éclairage. Dans ces conditions, dont la multiplicité atteste la stabilité de l'acétylène, j'ai obtenu ce gaz, je l'ai isolé à l'état de pureté et j'ai chaque fois constaté sa nature par l'analyse eudiométrique. C'est l'éther qui le fournit en plus grande quantité (1).

(1) Edm. Davy a obtenu ce gaz en 1836, en traitant par l'eau la masse noire qui se produit dans la préparation du potassium au moyen de la crème de tartre calcinée et du charbon. Mais son observation, demeurée isolée, avait disparu de la science : je n'en avais pas connaissance lorsque j'ai retrouvé le même gaz par des méthodes bien différentes.

Digitized by Google

3. Quelles que soient les circonstances de sa production, l'acétylène est mélangé avec une grande proportion de gaz étrangers, et il doit être engagé d'abord dans une combinaison particulière, dont la décomposition ultérieure le fournit à l'état de pureté. On y parvient en dirigeant les gaz qui renferment de l'acétylène à travers une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre. Il se forme aussitôt un précipité rouge, qui doit être lavé par décantation. C'est l'acétylure cuivreux.

Cette combinaison est identique avec un composé rouge et détonant, découvert par M. Quet (1), en faisant agir une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre sur les gaz obtenus dans la décomposition de l'alcool par l'étincelle électrique ou par la chaleur. Le même composé a été également examiné par M. Böttger. Mais aucun de ces deux savants n'a analysé ni ce composé, ni le gaz qu'il dégage, lorsqu'on le dissout dans l'acide chlorhydrique.

Il suffit en effet d'introduire l'acétylure cuivreux encore humide, dans une fiole, d'ajouter de l'acide chlorhydrique et de chauffer légèrement pour obtenir l'acétylène. On agite ensuite ce gaz avec un peu de potasse pour le purifier.

4. L'acétylène est un gaz incolore, assez soluble dans l'eau, doué d'une odeur désagréable et caractéristique; il brûle avec une flamme très-éclairante et fuligineuse.

Mêlé au chlore, il détone presque aussitôt avec dépôt de charbon, même sous l'influence de la lumière diffuse (2).

Je n'ai réussi à le liquéfier ni par le froid ni par la pression.

Sa densité est égale à 0,92.

1 volume d'acétylène, brûlé dans l'eudiomètre, forme 2 volumes d'acide carbonique, en absorbant 2 volumes et demi d'oxygène.

---

(1) *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 905 (1858).

(2) *Voir* quelques réserves sur ce point dans la cinquième Note.

Digitized by Google

Ces résultats, joints à la densité, déterminent la formule de l'acétylène :

$$C^4H^2.$$

Cette formule représente 4 volumes.

Elle donne lieu à plusieurs remarques essentielles. En effet, on voit d'abord que l'acétylène est le moins hydrogéné parmi tous les carbures d'hydrogène gazeux, circonstance qui s'accorde avec sa grande stabilité.

Sa composition centésimale est la même que celle de la benzine..... $C^{12}H^6$,
et du styrol..... $C^{16}H^8$;
mais ces deux principes sont liquides et leur vapeur est plus condensée.

Enfin l'acétylène..... C^4H^2,
ne diffère de l'aldéhyde..... $C^4H^4O^2$,
et du glycol..... $C^4H^6O^4$,
que par les éléments de l'eau. Cependant je n'ai pas réussi à l'obtenir, avec ces deux substances, par des réactions opérées à une basse température.

5. Venons à l'étude des propriétés chimiques de l'acétylène. On peut les résumer en un mot, en disant que ce carbure possède la plupart des propriétés essentielles du gaz oléfiant, dont il diffère seulement par 2 équivalents d'hydrogène. Il fournit des dérivés parallèles en s'unissant au brome, à l'acide sulfurique, aux éléments de l'eau, enfin à l'hydrogène. Il serait facile de généraliser les prévisions fondées sur ces premiers résultats, en envisageant terme à terme chacun des dérivés du gaz oléfiant.

Je n'insisterai pas ici sur le *bromure d'acétylène*, $C^4H^2Br^2$ (1); je reviendrai plus tard également sur l'analyse des composés que l'acétylène forme avec le protochlorure de cuivre ammoniacal (2), avec les azotates d'argent et

(1) *Voir* la sixième Note.
(2) *Voir* la cinquième Note.

Digitized by Google

de mercure, et sur l'analyse des composés semblables que j'ai découverts entre le gaz oléfiant et les sels d'argent et de mercure. L'existence, le mode de formation et les propriétés de ces composés me paraissent jeter un jour nouveau et inattendu sur la constitution des fulminates.

6. L'*acide acétylsulfurique* mérite une attention toute particulière. Cet acide se prépare au moyen de l'acétylène, exactement comme l'acide éthylsulfurique au moyen du gaz oléfiant. Dans un cas comme dans l'autre, l'absorption du gaz s'effectue seulement au moyen de l'acide concentré et avec le concours d'une agitation violente et continue, prolongée en présence du mercure pendant un temps très-long.

Pour absorber un litre d'acétylène par l'acide sulfurique, il faut même plus de temps que pour le gaz oléfiant. Un litre d'acétylène exige près d'une heure et près de quatre mille secousses.

L'absorption terminée, on étend l'acide d'eau avec beaucoup de précautions et on sature par le carbonate de baryte. En évaporant, on obtient d'ordinaire un sel très-bien cristallisé, l'*acétylsulfate de baryte*. Au lieu du sel cristallisé on obtient parfois un sel incristallisable et moins stable. L'existence de ces divers sels rappelle les deux séries d'éthylsulfates, isomères entre eux et avec les iséthionates.

7. Au lieu de saturer par le carbonate de baryte, on peut distiller l'acide étendu d'eau. On obtient ainsi, par des rectifications systématiques, un liquide particulier, un peu plus volatil que l'eau, très-altérable, doué d'une odeur extrêmement irritante qui rappelle à la fois l'acétone et la nitrobenzine. Il est soluble dans 10 ou 15 parties d'eau. Il est précipitable de sa dissolution aqueuse par le carbonate de potasse; mais il ne paraît pas l'être par le chlorure de calcium.

Je regarde ce liquide comme l'*alcool acétylique*..... $C^4H^4O^2$,

Digitized by Google

lequel diffère de l'alcool ordinaire..... $C^4H^6O^2$, par 2 équivalents d'hydrogène.

Je me borne à signaler ici l'existence de tous ces composés : les difficultés que présente la préparation de quantités un peu considérables d'acétylène m'ont empêché jusqu'à présent de les étudier avec détail. Je me réserve d'y revenir.

8. Je terminerai en établissant une relation nouvelle entre l'acétylène et le gaz oléfiant, fondée sur leur transformation réciproque. J'ai dit plus haut comment le gaz oléfiant et ses hydrates (alcool, éther) fournissent de l'acétylène; mais ce rapprochement repose sur des phénomènes de destruction compliqués et opérés à la température rouge. J'ai réussi à exécuter la métamorphose inverse à une basse température, c'est-à-dire à changer l'acétylène en gaz oléfiant :

$$\underbrace{C^4H^2} + H^2 = \underbrace{C^4H^4}.$$

Acétylène. Gaz oléfiant.

Il suffit de traiter par l'hydrogène naissant la combinaison qui résulte de l'action de l'acétylène sur le protochlorure de cuivre ammoniacal. J'ai fait plusieurs essais infructueux avant d'arriver au résultat cherché. L'hydrogène naissant développé dans une liqueur acide n'a pas produit d'effets convenables.

Mais il en a été tout autrement de l'hydrogène naissant développé par la réaction du zinc sur l'ammoniaque, en présence de l'acétylure cuivreux. Dans ces conditions, il se dégage un gaz très-riche en gaz oléfiant, lequel demeure mélangé avec de l'hydrogène et un peu d'acétylène. On isole le gaz oléfiant, et on le purifie par un procédé particulier que j'ai découvert et que j'exposerai dans la deuxième Note. Puis on soumet à l'analyse eudiométrique le gaz oléfiant obtenu dans un état de pureté parfaite.

Digitized by Google

Deux points sont à remarquer ici :

1° La méthode employée pour développer l'hydrogène naissant dans une liqueur alcaline et en présence d'un composé organique : cette méthode me paraît susceptible d'applications très-étendues;

2° La relation définie entre l'acétylène et le gaz oléfiant, relation qui achève de fixer la place du premier carbure d'hydrogène dans la classification systématique des composés organiques. C'est le point de départ de la série acétylique, parallèle à celle des dérivés de l'alcool ordinaire.

La série acétylique est surtout intéressante par la simplicité de sa composition et par sa construction systématique, entièrement fondée sur la synthèse. En effet, elle dérive régulièrement de son carbure d'hydrogène fondamental, l'acétylène, et ce carbure lui-même peut être obtenu, soit avec le gaz oléfiant et ses dérivés, soit avec l'esprit-de-bois et le chloroforme, c'est-à-dire avec les dérivés du gaz des marais. Or j'ai établi que le gaz des marais et le gaz oléfiant peuvent être formés par la combinaison des corps simples qui le constituent. La même démonstration s'applique donc à l'acétylène et à toute la série des combinaisons que ce carbure forme à son tour par voie synthétique (*voir* la troisième et la quatrième Note).

Deuxième Note. — *Nouvelles recherches sur la formation des carbures d'hydrogène.*

Dans des expériences présentées à l'Académie, il y a six ans, j'ai établi la formation synthétique, au moyen des éléments, des carbures d'hydrogène les plus simples et celle des alcools.

J'ai donné des méthodes certaines pour atteindre le but. Cependant, la simplicité des résultats m'ayant paru laisser quelque chose à désirer, j'ai entrepris de nouvelles recher-

Digitized by Google

ches, afin de mieux manifester l'enchaînement régulier des formations.

Rappelons d'abord quelques-uns des faits déjà établis, afin de marquer la marche progressive des combinaisons.

1° Le carbone et l'oxygène se combinent pour former de l'oxyde de carbone; l'hydrogène et l'oxygène se combinent pour former de l'eau :

$$C^2 + O^2 = C^2O^2; \quad H^2 + O^2 = H^2O^2.$$

2° L'oxyde de carbone et l'eau se combinent pour former de l'acide formique :

$$C^2O^2 + H^2O^2 = C^2H^2O^4.$$

3° L'acide formique (à l'état de formiate de baryte) se transforme en gaz des marais, eau et acide carbonique, suivant une équation simple, analogue à celle qui transforme l'acide acétique en acétone :

$$4\,C^2H^2O^4 = C^2H^4 + 2\,H^2O^2 + 3\,C^2O^4.$$

C'est ici que prennent place mes nouvelles expériences.

4° Le gaz de marais pur, soumis à l'action de la chaleur, ou beaucoup mieux à l'étincelle d'un puissant appareil d'induction, éprouve une métamorphose remarquable. Tandis qu'une certaine quantité se sépare en ses éléments, une autre partie, et très-considérable, se condense en un carbure d'hydrogène plus compliqué, l'acétylène :

$$\underbrace{2\,C^2H^4}_{\text{Gaz des marais.}} = \underbrace{C^4H^2}_{\text{Acétylène.}} + H^6.$$

L'expérience est difficile à réaliser par l'action de la chaleur seule, parce qu'une très-petite quantité de gaz des marais se décompose, le reste demeure inaltéré : mais elle réussit parfaitement avec l'étincelle électrique. Il suffit de

Digitized by Google

décomposer une seule bulle de gaz des marais, pour que ce gaz, dirigé ensuite dans du protochlorure de cuivre ammoniacal, donne lieu à l'acétylure cuivreux caractéristique.

Rien n'est plus facile que d'obtenir ainsi de grandes quantités d'acétylène à l'état de pureté, en le régénérant de l'acétylure cuivreux formé avec le produit brut de la réaction.

Pour rendre ces résultats plus décisifs, en ce qui touche la formation de l'acétylène par les éléments, je l'ai reproduite avec le gaz des marais obtenu au moyen de l'acide formique, c'est-à-dire de l'eau et de l'oxyde de carbone. Ce gaz des marais, lavé préalablement dans le brome et dans la potasse, fournit en effet de l'acétylène : résultat facile à prévoir, mais que j'ai cru utile de constater, comme contre-épreuve de mes premières expériences.

5° L'acétylène ainsi obtenu devient l'origine de nouvelles formations : en effet j'ai établi ailleurs que rien n'est plus aisé que de le changer, à la température ordinaire, en gaz oléfiant, par une simple addition d'hydrogène :

$$\underbrace{C^4H^2}_{\text{Acétylène.}} + H^2 = \underbrace{C^4H^4}_{\substack{\text{Gaz} \\ \text{oléfiant.}}}.$$

C'est l'un des exemples les plus nets de la fixation de l'hydrogène sur une substance organique.

Elle s'effectue en attaquant le zinc par l'eau ammoniacale, en présence de l'acétylure cuivreux. Voici quelques nouveaux détails sur l'analyse des produits de cette réaction. Ces produits consistent en hydrogène et en gaz oléfiant, mélangés avec un peu d'acétylène échappé à la métamorphose. Le procédé d'analyse que je vais indiquer est essentiellement qualitatif. Il permet d'isoler en nature chacun des éléments du mélange gazeux.

On traite le mélange gazeux par le protochlorure de cuivre ammoniacal, lequel dissout *simultanément* les car-

Digitized by Google

bures $C^{2n}H^{2n-2}$, tels que l'acétylène, et les carbures $C^{2n}H^{2n}$, tels que le gaz oléfiant ; mais l'acétylène forme une combinaison insoluble et qui n'est pas détruite par l'ébullition de la liqueur, double propriété qui permet de le séparer, tandis que le gaz oléfiant entre simplement en dissolution et peut être dégagé à l'état de pureté par l'ébullition de la liqueur. On l'obtient isolé par cette dernière opération, on le lave avec de l'acide sulfurique étendu, pour le dépouiller des vapeurs ammoniacales, on le dessèche, puis on le soumet à l'analyse eudiométrique.

6° Le gaz oléfiant, C^4H^4, formé avec l'acétylène, C^4H^2, peut être à son tour surhydrogéné et transformé en acétène, C^4H^6 :

$$\underbrace{C^4H^4}_{\text{Gaz oléfiant.}} + H^2 = \underbrace{C^4H^6}_{\text{Acétène.}}$$

On y parvient à l'aide d'une méthode générale que j'ai publiée il y a cinq ans, et qui a reçu depuis plus d'une application.

Elle consiste à fixer du brome sur le premier carbure de façon à former un bromure, $C^4H^4Br^2$, puis à remplacer le brome par l'hydrogène. Cette substitution inverse s'opère très-nettement par l'emploi de l'iodure de potassium et de l'eau, sans métal ni autre agent.

Je crois utile de rappeler ici que ce fait, et la réduction de la glycérine par l'iodure de phosphore, constituent les premiers exemples de l'emploi des composés iodurés comme agents réducteurs : on sait combien cette méthode, généralisée dans ces derniers temps, est devenue féconde. Parmi les autres résultats qu'elle m'avait déjà permis de réaliser, je n'en citerai qu'un pour achever de la caractériser, c'est :

La désoxydation complète de la glycérine . . . $C^6H^8O^6$,
C'est-à-dire sa transformation graduelle dans un éther de l'alcool allylique . . . . . $C^6H^6O^2$,

Digitized by Google

Dans le propylène, C^6H^6, et l'alcool propylique..... $C^6H^8O^2$,
Enfin dans le carbure..... C^6H^8.

Mais revenons à la construction progressive des carbures d'hydrogène.

7° Le gaz des marais, agissant sur l'oxyde de carbone, engendre le propylène, conformément à la réaction suivante, que j'ai déjà signalée ailleurs :

$$\underbrace{2C^2H^4}_{\text{Gaz des marais.}} + C^2O^2 = \underbrace{C^6H^6}_{\text{Propylène.}} + H^2O^2.$$

8° Le même gaz des marais, renfermé dans un tube de verre de Bohême scellé, puis chauffé à la température à laquelle le tube commence à se ramollir, donne naissance à une petite quantité de naphtaline. La plus grande partie résiste. La formation de la naphtaline au moyen du gaz des marais peut se représenter par l'équation suivante :

$$10C^2H^4 = C^{20}H^8 + H^{32}.$$

Elle rappelle la formation du chlorure de Julin, $C^{20}Cl^{10}$, au moyen du perchlorure de carbone, C^2Cl^4.

En résumé on peut former :

Avec les éléments, pris, soit à l'état de liberté (carbone, hydrogène, oxygène), soit à l'état complétement oxydé (eau et acide carbonique) :
L'oxyde de carbone et l'eau;
Avec ces derniers, l'acide formique;
Avec l'acide formique, le gaz des marais..... C^2H^4;
Avec le gaz des marais, l'acétylène..... C^4H^2;
Et consécutivement, le gaz oléfiant..... C^4H^4;
Et l'acétène..... C^4H^6;

Digitized by Google

Avec le gaz des marais et l'oxyde de carbone,
le propylène..... C^6H^6;
Enfin avec le gaz des marais, la naphtaline... $C^{20}H^8$.

Toutes ces formations résultent d'une suite régulière de réactions simples, exercées directement sur les éléments d'abord, puis sur les carbures. Elles établissent la génération graduelle et directe de carbures d'hydrogène de plus en plus compliqués au moyen de carbures plus simples.

A côté de cette méthode, fondée sur la *condensation progressive* de la molécule hydrocarbonée, je rappellerai la méthode des *condensations simultanées* dont j'ai développé ailleurs les applications : dans la distillation sèche des formiates, des acétates et des corps analogues, une même molécule hydrocarbonée, C^2H^2, se sépare à la fois sous plusieurs condensations différentes, et *d'un ordre plus élevé que celle du corps générateur*, telles que

Le gaz oléfiant..... $(C^2H^2)^2$,
Le propylène..... $(C^2H^2)^3$,
Le butylène..... $(C^2H^2)^4$,
L'amylène..... $(C^2H^2)^5$.

La constitution des principaux de ces carbures a été vérifiée par la formation des alcools correspondants (1).

Telles sont jusqu'à présent les seules méthodes établies par expérience qui permettent de partir des éléments pour arriver à des carbures et à des alcools, simples d'abord, puis de plus en plus élevés. On découvrira sans doute d'autres procédés analogues, ou plus réguliers encore, car telle est la marche des sciences expérimentales ; mais je pense que les progrès qui

(1) On sait d'ailleurs à combien d'épreuves les carbures obtenus dans la distillation sèche des acides $C^{2n}H^{2n}O^4$ et des corps analogues ont été soumis par les expériences de MM. Reynolds, Hofmann, Cahours, Wurtz, etc. (préparation de nombreux dérivés chlorés et bromés ; formation des glycols, etc).

Digitized by Google

pourront être faits dans cette direction s'appuieront au fond sur les mêmes principes généraux.

En effet, condensation progressive, condensation simultanée, soit aux dépens des éléments d'un composé unique, soit aux dépens des éléments réunis de deux composés, voilà les deux grandes voies de la synthèse en chimie organique. C'est à ces deux idées que se rattachent toutes les méthodes générales déjà fécondées par l'expérience et qui le sont chaque jour davantage. Depuis que la synthèse a franchi les premiers et les plus grands obstacles, je veux dire ceux qui s'opposaient à la formation des carbures d'hydrogène et des alcools au moyen des éléments, la route s'élargit à mesure qu'on avance; les composés formés avec ces premiers termes deviennent plus nombreux et se prêtent à des métamorphoses plus variées et plus délicates. Comme il arrive dans les sciences en voie de développement, les ressources augmentent à chaque pas nouveau, à mesure que les chimistes se familiarisent avec un ordre de problèmes presque ignoré jusqu'ici.

Troisième Note. — *Synthèse de l'acétylène par la combinaison directe du carbone avec l'hydrogène.*

Les carbures d'hydrogène et les alcools sont le point de départ de la formation des autres composés organiques : aussi, après avoir réussi à opérer la synthèse des alcools et celle de leurs éthers au moyen des carbures d'hydrogène, j'ai tourné tous mes efforts vers la formation des carbures d'hydrogène eux-mêmes au moyen des éléments. J'ai exposé diverses méthodes qui permettent d'atteindre le but et d'obtenir les carbures les plus simples, en partant du carbone et de l'hydrogène; quelques-unes de ces méthodes ont été rappelées dans une communication que j'ai faite récemment à l'Académie. Mais si ces méthodes ne laissent ni doute, ni équivoque quant au résultat final, cependant elles

Digitized by Google

sont parfois indirectes, et elles ne fournissent que des voies détournées pour réaliser la combinaison initiale du carbone avec l'hydrogène. Dans l'état de nos connaissances, il n'y avait guère d'espérance de pouvoir procéder autrement. Chacun sait, en effet, quelle est l'indifférence chimique du carbone à la température ordinaire à l'égard des agents les plus puissants : cette indifférence ne cesse qu'à la température rouge, et pour l'oxygène et le soufre seulement. Mais quant à l'hydrogène, toutes ses combinaisons avec le carbone, extraites jusque-là de produits organiques, se détruisaient précisément sous l'influence d'une température rouge; il semblait dès lors chimérique de chercher à les former directement.

Mes derniers travaux sur l'acétylène m'ont paru cependant autoriser de nouvelles tentatives. Ce composé est le moins riche en hydrogène de tous les gaz carbonés, car c'est le seul qui en renferme son propre volume, sans condensation :

$$C^4H^2 = 4 \text{ volumes}; \qquad H^2 = 4 \text{ volumes}.$$

L'acétylène est en même temps le plus stable des carbures d'hydrogène. Non-seulement il se forme en grande quantité aux dépens du gaz oléfiant et du gaz des marais, soumis à l'influence de la chaleur ou de l'étincelle d'induction, mais sous la dernière influence il peut se produire, quoique en proportion moindre, aux dépens de la benzine et de la naphtaline mêmes, c'est-à-dire aux dépens des carbures que l'on était habitué jusqu'ici à regarder comme les plus stables de tous. En présence de ces faits, j'ai pensé qu'il y aurait lieu de tenter la formation de l'acétylène par l'union directe de ses éléments.

Mais, avant d'entreprendre mes expériences, je me suis d'abord préoccupé de la pureté des matériaux que je voulais mettre en œuvre.

Digitized by Google

L'hydrogène est facile à préparer, au moyen du zinc, dans un état de pureté et de siccité convenable; mais il n'en est pas de même du carbone. En général le carbone tire son origine des substances organiques : il constitue alors les différentes espèces de charbon, et contient une proportion variable d'hydrogène. Une calcination soutenue en élimine la plus grande partie; cependant le charbon le mieux calciné, le charbon de cornue par exemple, malgré ses propriétés demi-métalliques, en retient encore quelque trace. Ce dernier charbon renferme en outre une petite quantité de matière goudronneuse, dont la présence méconnue pourrait devenir l'origine de graves illusions. Pour éliminer complétement et sûrement l'hydrogène et la matière goudronneuse contenus dans le charbon, je ne connais qu'un seul procédé : l'emploi du chlore à la température rouge. Le chlore présente d'ailleurs cet autre avantage de purifier le charbon, en séparant le soufre, le fer, l'aluminium, le silicium et la plupart des métaux sous la forme de chlorures volatils. Aussi a-t-il été employé par M. Dumas dans ses recherches sur l'équivalent du carbone. Si j'insiste sur ces précautions, c'est que leur omission enlèverait tout caractère démonstratif aux résultats que je vais exposer, en laissant incertain si la formation de l'acétylène doit être attribuée à l'union même du carbone avec l'hydrogène, ou bien à la décomposition de quelque matière hydrogénée contenue dans le charbon.

En résumé, j'ai employé du charbon de cornue rougi au contact de l'air, puis chauffé au rouge pendant une heure et demie dans un courant de chlore.

J'ai d'abord eu recours à l'action de la chaleur seule : j'ai chauffé le charbon purifié, au rouge vif, dans un courant d'hydrogène, mais sans succès. Voulant porter plus haut la température, j'ai eu recours à l'obligeance de M. Henri Sainte-Claire Deville, qui a mis à ma disposition, avec sa libéralité ordinaire, ses appareils de l'Ecole Normale et sa

Digitized by Google

grande expérience du feu. Mais je n'ai pas eu plus de succès que la première fois : après plus d'une heure de température soutenue au rouge blanc, nous avons vu se fondre et couler comme du verre le tube de porcelaine qui contenait le charbon, sans obtenir la moindre trace d'acétylène.

La chaleur solaire, concentrée à l'aide d'une grande lentille à échelons, n'a pas fourni de meilleur résultat.

Pour pousser plus loin, l'électricité restait, avec ses effets puissants, où l'influence propre de cet agent concourt avec celle de la chaleur. J'employai d'abord l'étincelle d'un grand appareil de Ruhmkorff, traversé par le courant de 6 éléments, dans les conditions ordinaires et connues de son usage; j'ai mis en œuvre successivement le charbon calciné, et un charbon très-divisé que je produisais dans l'appareil même par la décomposition du gaz des marais. J'ai opéré tantôt avec des étincelles longues et déliées, tantôt avec des étincelles larges et courtes. Dans ces conditions variées l'expérience échoua encore; ce que j'attribue au défaut d'échauffement du charbon par l'étincelle d'induction.

J'eus enfin recours à la pile et à l'arc électrique qui se produit entre deux pointes de charbon, avec élévation excessive de température et transport du charbon d'un pôle à l'autre. Je pris soin de purifier les baguettes de charbon de toute matière goudronneuse et hydrogénée, par l'emploi du chlore, comme il a été dit plus haut (1).

Dans ces conditions nouvelles, l'expérience réussit pleinement. La combinaison de l'hydrogène avec le carbone s'effectue à l'instant. Dès que l'arc jaillit, l'acétylène prend naissance, et c'est le seul produit que j'aie reconnu dans la réaction. Sa production continue, tant que l'arc électrique

(1) Désirant contrôler mes résultats à ce point de vue, j'ai pris un fragment du charbon purifié pour mes expériences, pesant $1^{gr},078$, et, sans le pulvériser ni même le concasser, je l'ai brûlé dans un courant d'oxygène. J'ai obtenu $0^{gr},010$ d'eau, c'est-à-dire 1 milligramme d'hydrogène. Ce corps tire probablement son origine de l'eau hygrométrique.

Digitized by Google

passe. Elle peut être reproduite indéfiniment avec les mêmes charbons, tant que le transport de matière qui s'opère entre les pôles ne les a pas désagrégés entièrement.

$$\underset{\text{Carbone.}}{C^4} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2} = \underset{\text{Acétylène.}}{C^4H^2}.$$

J'ai l'honneur de réaliser l'expérience devant l'Académie. L'acétylène formé autour des pôles est entraîné à mesure par le courant gazeux; il se condense dans une solution de protochlorure de cuivre ammoniacal, en produisant un précipité rouge d'acétylure cuivreux. L'expérience est également frappante et par l'emploi de la lumière électrique et par l'apparition caractéristique de ce précipité. Elle est si facile à réaliser, qu'elle pourra être reproduite dans tous les cours. Pour qu'elle ait tout son éclat, il est nécessaire d'employer 40 ou 50 éléments Bunsen, encore qu'un nombre bien moindre suffise pour constater le fait.

Rien n'est plus aisé que d'obtenir ainsi des quantités notables d'acétylure cuivreux. Dans les conditions où j'opérais, il se formait environ 10 centimètres cubes d'acétylène par minute; la proportion du carbone entré en combinaison avec l'hydrogène pouvait être évaluée à la moitié environ de celle du carbone désagrégé ou transporté.

En traitant ensuite l'acétylure cuivreux par l'acide chlorhydrique, on reproduit l'acétylène à l'état pur. Après avoir constaté que le carbure obtenu par cette voie jouissait de toutes les propriétés caractéristiques de l'acétylène, j'en ai fait l'analyse :

20 volumes du carbure obtenu avec les éléments, étant brûlés dans l'eudiomètre, ont fourni
40 volumes d'acide carbonique, en absorbant
51 volumes d'oxygène.

Or

20 volumes d'acétylène doivent produire
40 volumes d'acide carbonique, en absorbant
50 volumes d'oxygène.

Digitized by Google

L'acétylène, ainsi formé par la synthèse directe de ses éléments, n'est pas un être isolé, mais un point de départ. En effet, j'ai dit comment on pouvait aisément le changer en gaz oléfiant par une simple addition d'hydrogène :

$$\underset{\text{Acétylène.}}{C^4H^2} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2} = \underset{\text{Gaz oléfiant.}}{C^4H^4}.$$

Avec le gaz oléfiant, on forme l'alcool et on entre ainsi dans cette chaîne de composés dont l'ensemble constitue la chimie organique. A toutes ces synthèses et formations progressives, celle de l'acétylène donne désormais pour premier fondement une synthèse directe.

QUATRIÈME NOTE. — *Sur la synthèse de l'acétylène.*

J'ai répété mes expériences relatives à la synthèse de l'acétylène avec diverses variétés de carbone, telles que le charbon de bois purifié et le graphite naturel. Sous l'une de ces formes, le carbone constitue une véritable substance minérale; sous l'autre forme, il est aussi près que possible de la structure organisée.

Le charbon de bois (charbon de fusain) a été privé d'hydrogène, en le chauffant pendant six heures au rouge presque blanc dans un courant de chlore sec. Puis je l'ai employé comme électrode. Ce charbon conduit suffisamment l'électricité, bien que sa structure éminemment poreuse nuise au volume et à l'incandescence de l'arc. Tant que la température se maintient au-dessous du blanc éblouissant, l'acétylène ne se manifeste pas : mais, dès qu'en écartant suffisamment les charbons l'arc apparaît avec son éclat normal, l'acétylène prend naissance d'une manière continue. Cependant sa formation est plus difficile avec le charbon de bois purifié qu'avec le charbon de cornue, contrairement à ce que la structure du charbon de bois aurait conduit à prévoir. J'explique cette différence par la difficulté

Digitized by Google

d'échauffer au même degré dans un courant gazeux un charbon aussi peu compacte.

Le graphite naturel, purifié par un courant de chlore sec prolongé pendant six heures au rouge presque blanc, se comporte à peu près comme le charbon de cornue dans mon expérience, à cela près que sa conductibilité électrique paraît moindre. Entre deux pôles de graphite, dans une atmosphère d'hydrogène, j'ai fait jaillir l'arc électrique : l'acétylène s'est formé aussitôt en abondance. En même temps, l'extrémité des électrodes a perdu son éclat et s'est recouverte de carbone noir et amorphe, semblable a du noir de fumée.

Cette expérience est d'autant plus démonstrative que la nature chimique du graphite naturel ne donne lieu à aucune contestation : on sait que cette substance a été employée par M. Dumas pour déterminer l'équivalent du carbone.

Après avoir terminé les expériences qui précèdent, j'ai fait diverses tentatives pour unir directement le carbone avec d'autres éléments. Le chlore, le brome, l'iode, l'azote, placés dans l'arc, entre des pôles de carbone, n'ont donné lieu à aucun phénomène chimique particulier.

Cinquième Note. — *Nouvelles contributions à l'histoire de l'acétylène.*

1. L'acétylène est décomposé par l'étincelle d'induction avec dépôt de charbon.

2. L'acétylène, mêlé de chlore, peut, soit détoner avec dépôt de charbon,

$$C^4H^2 + Cl^2 = C^4 + 2HCl;$$

soit s'unir au chlore, à volumes égaux, avec formation d'un chlorure d'acétylène oléagineux, semblable à la liqueur des Hollandais,

$$C^4H^2 + Cl^2 = C^4H^2Cl^2.$$

Digitized by Google

3. L'acétylène se produit en petite quantité :

1° En faisant passer l'éther méthylchlorhydrique dans un tube chauffé à une température inférieure au rouge sombre;

2° L'oxyde de carbone mêlé de vapeurs chlorhydriques sur du siliciure de magnésium chauffé au rouge;

3° En traitant par l'eau le produit de la réaction du potassium sur l'oxyde de carbone.

Au contraire je n'ai pas obtenu d'acétylène :

1° En faisant passer la vapeur d'eau sur le charbon de fusain purifié par le chlore;

2° En faisant agir l'étincelle d'induction sur un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone;

3° En faisant passer un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone sur du fer pur chauffé au rouge vif, puis au rouge blanc;

4° En faisant agir le gaz chlorhydrique sur un mélange d'alumine et de charbon, fortement calciné au préalable : j'opérais dans les conditions de la formation du chlorure d'aluminium.

En général l'acétylène se forme toutes les fois qu'une matière organique traverse un tube chauffé au rouge; il ne prend pas naissance d'ordinaire quand on se borne à distiller dans une cornue un sel ou un composé organique.

4. On sait que l'acétylure cuivreux se forme, non-seulement avec le protochlorure de cuivre ammoniacal, mais aussi avec le sulfite cuivreux ammoniacal. J'ai reconnu qu'on peut l'obtenir également avec le protochlorure de cuivre dissous dans le chlorure de potassium; on introduit ce réactif dans l'éprouvette qui contient l'acétylène : l'acétylure apparaît, mais sa formation s'arrête presque aussitôt. On ajoute un fragment de potasse, et l'acétylure se forme alors avec la même facilité qu'en présence de l'ammoniaque : il est également détonant.

Digitized by Google

L'acétylure cuivreux peut être obtenu exempt de chlore et d'azote, mais non d'oxygène : c'est un composé de composition variable, très-analogue à un oxysulfure. Il s'altère et s'oxyde avec une extrême facilité durant les lavages. Il est difficile de le débarrasser complétement des sels basiques auxquels il est mélangé, au moment de sa précipitation. Pour y parvenir, il faut le laver à plusieurs reprises avec de l'ammoniaque. D'après les analyses que j'en ai faites, il paraît répondre à la formule

$$C^4Cu^2H + nCu^2O.$$

La formation de l'acétylène avec l'acétylure répond à l'équation suivante :

$$\begin{cases} C^4Cu^2H + HCl = C^4H^2 + Cu^2Cl, \\ n(Cu^2O + HCl) = n(Cu^2Cl + HO). \end{cases}$$

La présence de l'oxygène explique les propriétés détonantes de l'acétylure cuivreux. Cette détonation s'opère vers 120°. Elle donne naissance à de l'eau, à du cuivre, à du carbone et à de l'acide carbonique, mêlé d'un peu d'oxyde de carbone.

La formation de l'acétylure cuivreux et celle des composés analogues qui résultent de la réaction de l'acétylène sur les sels de divers métaux nobles établit un rapprochement entre cet hydrogène carboné et les hydrogènes phosphoré, silicé, arsénié, antimonié : tous ces hydrures, par leur composition et par leurs propriétés, forment en quelque sorte une même famille.

Sixième Note. — *Sur un bromure d'acétylène.*

Les faits nouveaux et intéressants qui viennent d'être découverts par M. Reboul (1), la préparation et l'étude du

(1) *Compte rendu de la Société Philomathique*, séance du 22 juin 1862. — Journal *l'Institut*, numéro du 2 juillet 1862.

Digitized by Google

perbromure $C^4H^2Br^4$ en particulier, m'engagent à publier les analyses du protobromure d'acétylène que j'ai obtenu il y a deux ans. J'ai préparé ce protobromure en dirigeant un courant d'acétylène à travers du brome placé sous une couche d'eau. L'acétylène était produit en décomposant par l'acide chlorhydrique étendu l'acétylure cuivreux, formé lui-même avec les gaz qui provenaient de la décomposition de l'éther dans un tube rouge. Le brome était en excès notable par rapport au poids total de l'acétylène réagissant. Le volume de ce dernier n'a jamais dépassé 3 à 4 litres. Quand tout le gaz avait réagi, je séparais le bromure produit de l'excès de brome, au moyen d'une solution aqueuse et étendue de potasse.

J'ai fait plusieurs préparations de ce genre.

Dans toutes j'ai obtenu un bromure neutre, incolore, oléagineux, doué d'une odeur semblable à celle du bromure d'éthylène.

Le bromure d'acétylène, analysé sans autre purification, m'a fourni :

Brome..... 86,1

La formule

$C^4H^2Br^2$

exige

86,0,

Dans une autre préparation, après avoir lavé le bromure avec de la potasse, je l'ai distillé. L'ébullition a commencé vers 130°. Quelques gouttes ont passé, puis la température s'est élevée très-rapidement jusque vers 250°, en même temps que le liquide dégageait une grande quantité d'acide bromhydrique. Comme il commençait à se carboniser, j'ai arrêté l'opération.

Les premières gouttes, obtenues vers 130°, renfer-

Digitized by Google

maient :

Brome..... 85,7

C'était donc du bromure d'acétylène pur.

Le produit qui avait passé ensuite jusque vers 250°, renfermait seulement :

Brome..... 72,5

C'était d'ailleurs évidemment un produit de destruction.

Tels sont les faits que j'ai observés. S'il fallait les interpréter, j'admettrais que dans mes expériences le protobromure d'acétylène, $C^4H^2Br^2$, a pris seul naissance, ce qui résulte de l'analyse du produit non distillé. Ce bromure possède à peu près le même point d'ébullition que le bromure d'éthylène; mais la chaleur nécessaire pour le distiller paraît lui faire éprouver une transformation polymérique, et son polymère ne saurait être distillé sans décomposition. Les dérivés chlorés et bromés de l'éthylène présentent déjà trois ou quatre exemples de ce genre de modification.

Quoi qu'il en soit de cette interprétation, le protobromure d'acétylène offre un nouvel exemple de métamérie, car il a la même composition que l'éthylène bibromé, avec des propriétés, un point d'ébullition et une origine différents. L'un de ces corps appartient à la série de l'acétylène, l'autre à la série de l'éthylène.

Au contraire, le perbromure $C^4H^2Br^4$ obtenu par M. Reboul avec l'acétylène paraît appartenir à la série de l'éthylène, et non à celle de l'acétylène, d'après les faits observés par ce chimiste. Ce qui reste à éclaircir, ce sont les conditions qui déterminent tantôt la formation du protobromure, $C^4H^2Br^2$, tantôt celle du perbromure, $C^4H^2Br^4$.

C'est ici le lieu d'ajouter que ces deux bromures semblent avoir été obtenus simultanément par M. Ad. Perrot,

Digitized by Google

en 1858, dans l'étude des gaz provenant de la décomposition de la vapeur d'alcool par l'étincelle électrique (*Comptes rendus*, t. XLVII, p. 350). Du moins c'est ainsi que j'interprète les faits et les analyses publiés par ce chimiste. Il en avait donné une interprétation différente; mais on ignorait alors la présence de l'acétylène parmi les gaz qu'il a examinés.

Cette variabilité des résultats fournis par l'acétylène sous l'influence d'un même réactif se retrouve dans diverses autres circonstances. J'ai déjà dit que ce gaz, soumis à l'influence de son volume de chlore à la lumière diffuse, pouvait, tantôt se brûler subitement avec dépôt de charbon, tantôt se combiner lentement et former un chlorure liquide, $C^4H^2Cl^2$, comparable à la liqueur des Hollandais. J'ai également observé que l'acide acétyl-sulfurique pouvait s'obtenir avec des stabilités très-inégales.

Tous ces faits paraissent tenir à la grande altérabilité que l'acétylène présente, surtout au moment où il entre en combinaison.

Je n'ai pas réussi à combiner l'acétylène avec l'iode, même à 100°.

Septième Note. — *Sur la présence et sur le rôle de l'acétylène dans le gaz de l'éclairage.*

1. L'acétylène existe dans le gaz de l'éclairage. On peut l'en séparer sous forme d'acétylure, puis le régénérer ensuite à l'état de pureté. J'ai préparé ainsi plusieurs litres d'acétylène. Voici l'analyse du gaz régénéré :

21 volumes de ce gaz ont fourni dans l'eudiomètre
42,5 volumes d'acide carbonique, en absorbant
53 volumes d'oxygène.

Ses propriétés coïncident avec celles de l'acétylène obtenu par d'autres méthodes. La présence de l'acétylène

Digitized by Google

dans le gaz de l'éclairage s'explique d'ailleurs facilement, puisque ce gaz s'est produit sous l'influence d'une température rouge.

2. La proportion de l'acétylène dans le gaz de l'éclairage est très-faible. Elle s'élève à peine à quelques dix-millièmes. Cependant son rôle n'est pas sans importance, tant au point de vue des propriétés éclairantes qu'au point de vue de l'odeur.

En effet, la composition de l'acétylène, C^4H^2, ne diffère pas en centièmes de celle de la benzine, $C^{12}H^6$; cela suffit pour prévoir que sa flamme est fuligineuse et qu'une faible proportion de ce gaz communique un pouvoir éclairant considérable à un gaz peu lumineux par lui-même; pour un même volume, ce pouvoir est bien plus considérable dans l'acétylène que dans le gaz oléfiant, avec lequel il avait été jusqu'ici confondu dans le gaz de l'éclairage.

3. L'odeur de l'acétylène mérite également quelque attention; parmi les odeurs simples, dont le mélange représente l'odeur définitive du gaz de l'éclairage, celle de l'acétylène est peut-être la plus caractéristique. Quatre substances principales concourent à l'odeur du gaz de l'éclairage :

1° L'acétylène, dont l'odeur désagréable me semble surtout spécifique : il suffit de mélanger ce gaz avec quelques traces d'hydrogène sulfuré pour reproduire l'odeur du gaz de l'éclairage avec toute sa fétidité;

2° Le sulfure de carbone, tant par lui-même que par les produits sulfurés qu'il fournit sous l'influence de l'humidité;

3° La benzine, dont l'odeur franche peut être manifestée en lavant le gaz de l'éclairage dans le protochlorure de cuivre ammoniacal, puis dans une solution acide;

4° La naphtaline, dont l'odeur est surtout marquée

Digitized by Google

dans les coudes des conduites et dans les infiltrations, mais elle est bien moins sensible dans le gaz en mouvement.

DÉCOMPOSITION DES ÉTHERS PAR LES ALCALIS ANHYDRES;

PAR MM. BERTHELOT ET A. DE FLEURIEU.

C'est pour ainsi dire un axiome en chimie organique que la décomposition des éthers par les alcalis exige le concours des éléments de l'eau. Une telle affirmation semble d'autant plus légitime, que la résolution des éthers en acide et alcool s'effectue précisément avec fixation de ces mêmes éléments de l'eau. C'est pourquoi nous avons pensé qu'il n'était point sans intérêt d'étudier d'une manière approfondie la réaction des alcalis anhydres sur les éthers composés, en nous plaçant dans ces conditions ménagées de temps et de température que l'on peut réaliser au moyen des tubes scellés à la lampe.

Cinq cas principaux étaient possibles à priori :

1° Les éthers composés n'éprouvent aucune transformation, jusqu'au moment où l'influence d'une température suffisamment élevée, attaquant à la fois les éléments de l'acide et ceux de l'alcool, détermine leur destruction totale.

2° Les éthers composés s'unissent intégralement aux alcalis anhydres : l'éther benzoïque, par exemple, se change en éthylbenzoate.

3° Les éthers composés se dédoublent, avec formation d'un sel correspondant à l'acide générateur, d'eau et d'hydro-

Digitized by Google

gène bicarboné :

$$\underbrace{C^{18}H^{10}O^4}_{\text{Éther benzoïque:}} + BaO = \underbrace{C^{14}H^5BaO^4}_{\text{Benzoate.}} + \underbrace{C^4H^4}_{\text{Hydrogène bicarboné.}} + HO.$$

4° Les éthers composés se dédoublent, avec formation, d'une part, d'un sel correspondant à l'acide générateur, et, d'autre part, d'éther simple :

$$\underbrace{C^{18}H^{10}O^4}_{\text{Éther benzoïque.}} + BaO = \underbrace{C^{14}H^5BaO^4}_{\text{Benzoate.}} + \underbrace{C^4H^5O}_{\text{Éther simple.}}.$$

Ce dédoublement serait particulièrement favorable à la théorie qui regarde les éthers comme formés par l'union des acides anhydres avec l'oxyde d'éthyle.

5° Les éthers composés se dédoublent, avec formation d'un sel de l'acide générateur et d'un composé correspondant à l'alcool, dans lequel 1 équivalent d'eau serait remplacé par 1 équivalent d'alcali :

$$\underbrace{C^{18}H^{10}O^4}_{\text{Éther benzoïque.}} + 2\,BaO = \underbrace{C^{14}H^5BaO^4}_{\text{Benzoate.}} + \underbrace{C^4H^5BaO^2}_{\text{Alcoolate.}}.$$

Un tel dédoublement rentrerait au fond dans le mode normal de décomposition des éthers, tel qu'il s'opère en présence des éléments de l'eau. Car, dans les deux cas, on obtiendrait toujours, soit l'alcool lui-même, soit un alcoolate correspondant.

Les résultats de nos expériences sont conformes à la dernière opinion. Nous allons les exposer : nous avons expérimenté sur les éthers benzoïque, stéarique, acétique, formique et oxalique.

Digitized by Google

Éther benzoïque. — 4 grammes d'éther benzoïque pur et 6 grammes de baryte anhydre ont été introduits dans un tube parfaitement sec et étranglé d'avance. On a fermé le tube à la lampe et on l'a maintenu entre 150 et 180° pendant cinq heures. Au bout de ce temps la baryte était complétement délitée. L'éther benzoïque avait entièrement disparu. Aucun gaz n'avait pris naissance.

Le contenu du tube chauffé au bain-marie ne donne point lieu à un dégagement d'éther ordinaire, ni d'aucune matière volatile; il ne cède rien à l'éther anhydre.

Après avoir soumis la masse à ces diverses épreuves (dont le résultat exclut les hypothèses 1°, 3°, 4°), on l'a débarrassée des vapeurs d'éther ordinaire introduit par l'un des essais précédents, en la maintenant à 100° pendant une heure dans un courant d'air sec et privé d'acide carbonique. Cela fait, l'on a ajouté de l'eau et l'on a distillé rapidement : on a obtenu *tout de suite* de l'alcool. Le poids de cette substance s'élevait à environ $1^{gr},1$, c'est-à-dire à peu près à la quantité théorique.

Le liquide resté dans le ballon a été traité par l'acide carbonique, pour séparer l'excès de baryte, puis évaporé : il a fourni du benzoate de baryte parfaitement pur.

Pour réussir dans l'expérience qui vient d'être décrite, il est nécessaire de ménager avec beaucoup de soin la température. Pour peu qu'elle s'élève au-dessus de 200° et surtout si elle atteint ou dépasse 250°, les éléments de l'éther benzoïque sont détruits, et il se forme un carbonate, de la benzine, de l'hydrogène et divers autres produits qui viennent compliquer les résultats.

Ether stéarique. — La réaction de la baryte anhydre sur l'éther stéarique s'opère de la même manière que sur l'éther benzoïque : seulement elle exige une température un peu plus haute et plus longtemps prolongée. En maintenant les produits pendant trente heures vers 200°, on

Digitized by Google

réussit à décomposer nettement l'éther stéarique, sans formation de produits secondaires. Le dédoublement est aussi régulier que celui de l'éther benzoïque. On a suivi exactement la même marche que ci-dessus dans l'analyse des produits.

Ether acétique. — On a opéré : 1° avec l'éther acétique et la chaux ; 2° avec l'éther acétique, la chaux et l'alcool rigoureusement anhydre ; 3° avec l'éther acétique, la baryte et l'alcool anhydre.

Avec la chaux seule, la décomposition a exigé une température de 250° longtemps prolongée pour devenir complète. Elle n'a donné lieu ni à un dégagement gazeux, ni à la formation de produits secondaires. La masse ne renfermait ni éther ordinaire, ni alcool libre, ni substance soluble dans l'éther anhydre. Sous la seule influence de l'eau, elle s'est résolue *tout de suite* en alcool et en acétate de chaux.

Dans les deux autres séries d'expériences dans lesquelles on a opéré en présence de l'alcool anhydre, les résultats ont été tout à fait semblables : il ne s'est point formé d'éther ordinaire et l'alcool employé n'est point intervenu, si ce n'est pour dissoudre l'acétate de chaux, qui s'est séparé ensuite, pendant le refroidissement, sous forme de cristaux le long des parois du tube. On a pu ainsi isoler ce sel en nature, sans aucun autre traitement, et en vérifier la composition par une analyse exacte : c'est là un résultat très-digne de remarque, car il exclut l'hypothèse 2° et il ne laisse subsister que la 5e, puisqu'il établit la préexistence, parmi les produits de la réaction, de l'acétate de chaux, c'est-à-dire du sel correspondant à l'acide générateur de l'éther.

Ethers formique, oxalique. — La décomposition de ces éthers par la baryte a donné lieu à des résultats semblables aux précédents, mais un peu moins nets, parce qu'il s'est

Digitized by Google

formé en même temps quelques traces de gaz et de produits secondaires.

En résumé, l'action des alcalis anhydres sur les éthers est comparable à celle des alcalis hydratés. Sous cette influence, les éthers se dédoublent également d'une manière simple, avec formation d'un sel correspondant à l'acide générateur.

Quant à l'alcool, on ne l'obtient point à l'état libre, parce que les matières employées renferment seulement une partie de ses éléments; mais cette partie demeure engagée en combinaison avec la baryte, en formant un composé fixe, solide, insoluble dans l'éther, dans des proportions telles, que la simple addition de l'eau donne lieu à l'apparition immédiate de l'alcool. Dans aucune des expériences citées plus haut l'éther ordinaire n'apparaît.

D'après l'ensemble de ces faits, une seule subsiste parmi les quatre hypothèses signalées au début de ce Mémoire : c'est la dernière, celle qui assimile la réaction des alcalis anhydres sur les éthers à celle des alcalis hydratés, les éléments de l'alcali anhydre remplaçant les éléments de l'eau dans l'alcool régénéré :

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Ether benzoïque.}}{C^{18}H^{10}O^4} + \underset{\text{Eau.}}{2HO} = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4} + \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2}, \\ \underset{\text{Ether benzoïque.}}{C^{18}H^{10}O^4} + \underset{\text{Baryte.}}{2BaO} = \underset{\text{Benzoate.}}{C^{14}H^5BaO^4} + \underset{\text{Alcoolate.}}{C^4H^5BaO^2}. \end{array}\right.$$

Cette interprétation, fondée sur les expériences que nous venons d'exposer, conserve ainsi le caractère le plus direct et le plus prochain aux relations qui existent entre les éthers composés et l'alcool générateur.

Digitized by Google

SUR LA MANNE DU SINAI ET SUR LA MANNE DE SYRIE;

PAR M. BERTHELOT.

« Ils partirent d'Élim et le peuple des fils d'Israël vint au désert de Sin, entre Elim et Sinaï.... Et toute la multitude des fils d'Israël murmura contre Moïse et Aaron ; et les fils d'Israël leur dirent.... Pourquoi nous avez-vous conduits dans ce désert pour faire périr de faim toute cette multitude ? Or Dieu dit à Moïse : Voici que je ferai pleuvoir le pain du ciel.... Et on vit apparaître dans le désert une substance menue et comme pilée, semblable à de la gelée blanche. A cette vue, les fils d'Israël se dirent les uns aux autres : *Manhu?* Ce qui signifie : Qu'est-ce cela?... Et la maison d'Israël appela cette substance *Man*... Son goût était pareil à celui du miel... Or les fils d'Israël mangèrent la manne pendant quarante ans... Ils s'en nourrirent jusqu'à ce qu'ils fussent parvenus aux frontières de la terre de Chanaan (1). »

Quelle est la matière désignée dans le récit précédent, qui joue un si grand rôle dans l'histoire du peuple hébreu et dont le nom a servi de type à celui d'une multitude de substances sucrées naturelles ? Peut-elle être assimilée à quelque matière sucrée aujourd'hui connue ? C'est là une question fort controversée (2).

Deux opinions principales ont eu cours à cet égard : l'une regarde la manne comme une exsudation sucrée fournie par divers arbrisseaux, principalement par l'*Alhagi Maurorum* (Tourn.), sorte de sainfoin épineux ; l'autre

(1) *Liber Exodi*, cap. XVI.

(2) VIREY, dans le *Journal de Pharmacie*, 2e s., IV, 120 (1818), et GUIBOURT, *Histoire naturelle des drogues simples*, II, 534 (1849).

Digitized by Google

opinion assimile la manne des Hébreux à une sorte de cryptogame à développement rapide et en apparence spontané.

Aujourd'hui l'origine de la manne recueillie sur le Sinaï peut être regardée comme fixée, d'après les recherches faites sur place par MM. Ehrenberg et Hemprich (1). « La manne, dit Ehrenberg, se trouve encore de nos jours dans les montagnes du Sinaï, elle y tombe sur la terre des régions de l'air (c'est-à-dire du sommet d'un arbrisseau et non du ciel). Les Arabes l'appellent *Man*. Les Arabes indigènes et les moines grecs la recueillent (2) et la mangent avec du pain en guise de miel. Je l'ai vue tomber de l'arbre, je l'ai recueillie, dessinée, apportée moi-même à Berlin avec la plante et les restes de l'insecte. » Cette manne découle du *Tamarix mannifera* (Ehr.). De même qu'un grand nombre d'autres mannes, elle se produit sous l'influence de la piqûre d'un insecte : c'est, dans le cas présent, le *Coccus manniparus* (H. et Ehr.).

Si l'origine de la manne du Sinaï se trouve maintenant établie, il n'en est pas de même de sa nature chimique. Or c'est là un sujet d'autant plus intéressant que l'analyse chimique peut seule expliquer le rôle de cette matière dans l'alimentation. La suite de mes recherches sur les matières sucrées m'a conduit à faire quelques expériences à cet égard. J'ai opéré sur les matières suivantes : l'une identique, l'autre analogue à la manne du Sinaï. 1° Manne du Sinaï; 2° Manne de Syrie, ou plutôt du Kurdistan.

1° *Manne du Sinaï.*

L'échantillon provenait du *Tamarix mannifera;* il avait été recueilli et rapporté par M. Leclerc, qui accompagnait

(1) *Symbolæ physicæ, etc. Zoologica,* II. *Insecta* X, Art. *Coccus manniparus.*

(2) Ces derniers prétendent qu'elle ne tombe que sur le toit de leur couvent.

Digitized by Google

les princes d'Orléans dans un voyage en Orient (1859-1860).

Cette manne présente l'aspect d'un sirop jaunâtre, épais, contenant des débris végétaux. Elle renferme du sucre de canne, du sucre interverti, de la dextrine, enfin de l'eau. Le poids de l'eau s'élève à un cinquième environ de celui de la masse. La composition de celle-ci, abstraction faite des débris végétaux et de l'eau, est la suivante :

Sucre de canne....	55
Sucre interverti (lévulose et glucose).... .	25
Dextrine et produits analogues..... .	20
	100

L'analyse a été faite à l'aide des données suivantes :

1° Détermination de l'eau et des matières insolubles;

2° Pouvoir rotatoire primitif;

3° Pouvoir rotatoire après une ébullition d'une minute avec l'acide sulfurique étendu (inversion);

4° Poids de la matière fixe qui subsiste après la fermentation alcoolique; et examen de cette matière;

5° Pouvoir rotatoire de cette matière;

6° Poids de l'acide carbonique dégagé dans la formation alcoolique;

7° Pouvoir réducteur de la matière primitive à l'égard du tartrate cupropotassique;

8° Même pouvoir après inversion;

9° Même pouvoir après fermentation (négligeable).

En comparant 2° à 3°, on calcule le poids du sucre de canne.

En y joignant 4° et 5°, on détermine qualitativement et quantitativement le sucre interverti et la dextrine.

Les données 6°, 7°, 8°, 9° servent de contrôle, ce qui est surtout précieux pour le sucre de canne dont le poids ainsi

Digitized by Google

déterminé peut être comparé avec celui qui résulte des pouvoirs rotatoires.

2° *Manne du Kurdistan.*

L'échantillon m'a été donné par M. L. Soubeiran. Il avait été envoyé à Paris par M. le docteur Gaillardot. Il avait été récolté dans les montagnes du Kurdistan, au N.-E. de Mossoul. Voici les renseignements contenus à cet égard dans une lettre adressée à M. Gaillardot par M. Barré de Lancy, alors chancelier du consulat de France à Mossoul : Cette manne « tombe indistinctement sur toutes les plantes en juillet et en août, mais pas tous les ans ; il y en a fort peu depuis trois années. Celle-ci est recueillie en coupant les branches du chêne à galles, qu'on laisse sécher pendant deux ou trois jours au soleil : après quoi on les secoue, et on obtient la manne qui tombe comme de la poussière. Les Kurdes s'en servent sans la purifier : ils la mêlent à de la pâte et même à de la viande (1). »

La matière se présente sous la forme d'une masse pâteuse, presque solide, imprégnée de débris végétaux et surtout de feuilles du chêne à galles. Elle renferme du sucre de canne, du sucre interverti, de la dextrine, de l'eau, enfin une petite quantité de matière cireuse verdâtre. Voici la composition de la partie soluble dans l'eau :

Sucre de canne	61
Sucre interverti (lévulose et glucose)	16,5
Dextrine et matières analogues	22,5
	100,0

D'après les résultats précédents, on voit que la manne du Sinaï et celle du Kurdistan sont constituées essentielle-

(1) Ces renseignements concordent avec ceux de Virey. — *Loco citato*, p. 125.

Digitized by Google

ment par du sucre de canne, par de la dextrine et par les produits de l'altération, sans doute consécutive, de ces deux principes immédiats. Leur composition est presque identique, résultat d'autant plus singulier, que les végétaux qui produisent ces deux mannes, et dont elles renferment les débris très-reconnaissables, appartiennent à deux espèces extrêmement différentes. Cependant ce phénomène n'est pas sans analogue. On sait en effet que le miel recueilli par les abeilles sur des fleurs très-diverses possède une composition à peu près identique. Ce n'est pas le seul rapprochement que l'on puisse faire entre le miel et les mannes dont il s'agit (1). Non-seulement des insectes concourent également à la formation du miel et à celle de la manne du Sinaï, mais encore cette manne, aussi bien que le miel, est constituée par du sucre de canne et du sucre interverti : la manne du Sinaï renferme en outre la dextrine et les produits de son altération.

Si l'on se reporte maintenant au rôle historique qu'a pu remplir la manne du Sinaï, il devient facile d'expliquer l'emploi de cette substance comme aliment. En effet, c'est un miel véritable, complété par la présence de la dextrine. On voit en même temps que la manne du Sinaï ne saurait suffire comme aliment, puisqu'elle ne contient point de principe azoté. Aussi les aliments animaux lui sont-ils associés, aussi bien dans les usages actuels des Kurdes que dans le récit biblique (2).

---

(1) Le μέλι ἄγριον de divers auteurs anciens est un produit végétal analogue ou identique.

(2) Voir *Liber Exodi*, cap. XVI, 8 et 13.

Digitized by Google

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur une nouvelle série de composés organiques renfermant du bore; par M. E. Frankland (1).

Ce Mémoire a pour objet l'étude complète du boréthyle (éthide borique), découvert et déjà décrit par MM. Frankland et Duppa (2), et la description du borméthyle.

Lorsqu'on chauffe l'éthide borique à 99° avec de l'acide chlorhydrique concentré sur du mercure, il se dégage de l'hydrure d'éthyle, et il se forme un composé chloré $Bo\begin{cases} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ Cl \end{cases}$ selon l'équation

$$Bo\underbrace{\begin{cases} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{cases}}_{\text{Éthide borique.}} + HCl = Bo\underbrace{\begin{cases} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ Cl \end{cases}}_{\text{Chlorétide borique.}} + \underbrace{\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}}_{\text{Hydrure d'ethyle.}}.$$

L'éthide borique absorbe le gaz ammoniac sec avec une extrême énergie. Il se forme un liquide oléagineux qu'on ne peut distiller que dans le vide, et qui renferme

$$Az\,H^2Bo\,(C^4H^5)^3.$$

L'auteur a supposé que la formation de l'éthide borique

(1) *Philosophical Transactions for* 1862, p. 167. Mémoire lu à la Société Royale le 22 mai 1862.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LX, p. 374.

Digitized by Google

par l'action du zinc-éthyle sur l'éther borique s'effectuait par l'échange de l'éthyle du zinc-éthyle contre le groupe $C^4H^5O^2$ de l'éther borique, selon l'équation

$$2\,Bo\left\{\begin{matrix}C^4H^5O^2\\C^4H^5O^2\\C^4H^5O^2\end{matrix}\right. + 3Zn^2\left\{\begin{matrix}C^4H^{5*}\\C^4H^{5*}\end{matrix}\right. = 2\,Bo\left\{\begin{matrix}C^4H^{5*}\\C^4H^{5*}\\C^4H^{5*}\end{matrix}\right. + 6Zn(C^4H^5O^2).$$

Éther borique. — Zinc-éthyle. — Éthide borique. — Éthylate de zinc.

On peut supposer aussi, et M. Kekulé a émis cette opinion, que l'éther borique est simplement réduit par le zinc-éthyle qui, en s'emparant de l'oxygène, se convertit en éthylate de zinc. S'il en était ainsi, il est clair qu'en faisant réagir sur l'éther borique le zinc-méthyle, on devrait obtenir du boréthyle (éthide borique) et du méthylate de zinc. Au contraire, en supposant qu'il y ait échange d'éléments entre ces composés, dans le sens de l'équation précédente, cette dernière réaction devrait donner naissance à du borméthyle (méthide borique). L'expérience a montré qu'il en est ainsi.

Borméthyle (*méthide borique*). — Ce composé est gazeux, et, pour l'obtenir à l'état de pureté, il faut le combiner d'abord avec de l'ammoniaque. On a opéré de la manière suivante.

Environ 60 grammes d'éther borique ont été mêlés dans un petit flacon avec un peu plus de leur volume d'une forte solution éthérée de zinc-méthyle, et le flacon a été placé pendant quelques heures dans un mélange réfrigérant. Au bout de ce temps, la réaction étant terminée, le flacon a été mis en communication, à l'aide d'un tube recourbé, avec un second flacon vide et entouré d'un mélange réfrigérant, et enfin avec un troisième flacon renfermant environ 15 grammes d'une forte solution d'ammoniaque. L'air ayant été chassé de l'appareil par un courant d'azote,

Digitized by Google

on a enlevé le premier flacon du mélange réfrigérant. Aussitôt un faible dégagement de gaz s'est manifesté et a été entretenu en plaçant le flacon dans l'eau froide qu'on a chauffée graduellement. En passant dans le vase entouré d'un mélange réfrigérant, le gaz s'est dépouillé de vapeurs d'éther et de zinc-méthyle, et, pénétrant ensuite dans le troisième flacon, il a été absorbé par l'ammoniaque. Pour le mettre en liberté, il a suffi d'ajouter de l'acide sulfurique faible à la solution ammoniacale. Le gaz s'est dégagé et a été recueilli sur le mercure après avoir passé dans un tube de Liebig renfermant de l'acide sulfurique concentré.

Le méthide borique est un gaz incolore qui possède une odeur particulière, pénétrante, désagréable et provoquant le larmoiement. Sa densité est de 1,93137. Il reste gazeux à — 16° à la pression ordinaire; mais sous une pression de 3 atmosphères il se condense à 10° en un liquide incolore, transparent et très-mobile. Il est peu soluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Au contact de l'air il s'enflamme spontanément, brûlant avec une flamme brillante, qui est excessivement fuligineuse si le volume de la flamme est considérable. Lorsqu'il se dégage dans l'air par un tube de $\frac{1}{10}$ de pouce de diamètre, la quantité de fumée produite est vraiment extraordinaire, et il suffit que, dans ces conditions, 2 à 3 pouces cubes de gaz se consument dans l'air pour que l'atmosphère d'une chambre spacieuse se remplisse de flocons d'une matière carbonée. Ce curieux phénomène est probablement dû, en partie du moins, à la formation d'une couche superficielle d'acide borique qui enveloppe les particules de charbon et empêche leur combustion. Mêlé subitement à l'air atmosphérique ou à l'oxygène, le méthide borique fait explosion avec une grande violence.

Le méthide borique et l'éthide borique éprouvent deux sortes de combustions spontanées lorsqu'ils s'échappent dans l'air. Lorsqu'ils se dégagent très-lentement par un tube ef-

Digitized by Google

filé, ils brûlent avec une flamme bleu pâle, invisible pendant le jour, et dont la température est tellement basse, qu'on peut y plonger le doigt pendant quelque temps sans inconvénient. Dans ces circonstances une oxydation partielle s'accomplit, et les produits formés possèdent cette odeur particulière qui caractérise l'éthide borique et le méthide borique. Mais lorsque ces deux corps se dégagent rapidement dans l'air, la flamme bleu pâle et presque froide est remplacée par une flamme verte, brillante et chaude.

Le bioxyde d'azote et l'iode sont sans action sur le méthide borique. L'acide chromique est réduit. Lorsqu'on fait passer le méthide borique, à travers l'eau, dans une atmosphère de chlore, chaque bulle s'enflamme avec une sorte d'explosion, et il se sépare du charbon.

Lorsqu'on mêle volumes égaux de gaz ammoniac sec et de méthide borique, les deux gaz disparaissent et il se forme un composé blanc, volatil, cristallin. Le même corps se produit lorsqu'on fait passer du méthide borique dans une solution d'ammoniaque. Ce composé renferme $AzH^3 + Bo(C^2H^3)^3$. Il se dépose de sa solution éthérée en magnifiques cristaux arborescents qui se volatilisent rapidement et sans résidu lorsqu'ils sont exposés à l'air. Ils possèdent une saveur caustique et amère et une odeur particulière. Le méthide ammonio-borique fond à 56° et bout à environ 110°. Chauffé dans un courant d'air ou mieux d'acide carbonique, il se sublime à une douce chaleur et se condense en magnifiques cristaux arborescents. La densité de vapeur a été trouvée égale à 1,25, nombre qui indique que le méthide ammonio-borique est formé par volumes égaux de méthide borique et d'ammoniaque unis sans condensation.

Ce mode de condensation répond à 8 volumes de vapeurs (1), et l'on peut admettre que dans ce cas, comme

(1) HO = 2 vol.

Digitized by Google

dans le cas du sel ammoniac, du perchlorure de phosphore, etc., une dissociation a lieu au moment de la formation de la vapeur. Au contact du chlorure cuivrique cette vapeur en absorbe la moitié, effet qui paraît être dû soit à une *décomposition* du composé ammoniacal par le chlorure, soit à l'*absorption* pure et simple de l'ammoniaque qui existe dans la vapeur dissociée. L'expérience ne permet pas, malheureusement, de décider avec certitude lequel de ces deux effets s'est produit, quoique les choses se passent de manière à faire croire que c'est plutôt le dernier.

Le méthide borique est absorbé avidement par l'ammoniaque. Enfin ce corps se combine avec la potasse, la soude, la chaux, la baryte. La combinaison potassique, saturée de gaz méthide borique, se dessèche, dans le vide, en une masse gommeuse. On peut préparer ce corps en décomposant le méthide ammonio-borique par une solution alcoolique de potasse et évaporant dans le vide. Sa composition répond à la formule

$$KO, Bo(C^2H^3)^3.$$

Les combinaisons du méthide borique avec la soude, la baryte, la chaux se préparent en faisant absorber le gaz par les solutions caustiques dont il s'agit. Elles sont solubles dans l'eau et possèdent une réaction alcaline.

Transformation de la cinchonine en une base isomérique avec la quinine; par M. Hermann Strecker (1).

La réaction à l'aide de laquelle on parvient à transfor-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 379 (nouvelle série, t. XLVII); septembre 1862.

Digitized by Google

mer, par une véritable oxydation, l'acide acétique en acide glycolique, et qui a été découverte par M. R. Hoffmann (1), a été appliquée depuis à un grand nombre d'autres acides. Mais jusqu'ici aucune base organique n'a été soumise à cette réaction. On sait que celle-ci consiste à remplacer 1 atome d'hydrogène par le chlore, le brome ou l'iode, et à substituer ensuite à ces éléments le groupe HO, par l'action de la potasse caustique ou de l'oxyde d'argent et de l'eau.

Laurent a fait voir, en 1848 (2), qu'on pouvait remplacer, dans la cinchonine, 1 ou 2 atomes d'hydrogène par du brome.

L'auteur a préparé de la cinchonine bromée en faisant réagir le brome sur le chlorhydrate de cinchonine humide; l'excès de brome ayant été enlevé par une petite quantité d'alcool, il a dissous le résidu dans l'alcool bouillant, il a ajouté de l'ammoniaque et il a concentré la liqueur. Par le refroidissement il a obtenu des cristaux qui se sont trouvés être non pas de la cinchonine monobromée de Laurent, mais la cinchonine dibromée $C^{20}H^{22}Br^2Az^2O$.

Lorsqu'on fait bouillir la solution alcoolique de ce corps avec de l'oxyde d'argent, il se forme du bromure d'argent.

Par l'ébullition avec une solution alcoolique de potasse, il y a séparation de bromure de potassium. On a dirigé de l'acide carbonique dans la liqueur alcaline pour séparer l'excès de potasse, on a évaporé à siccité et on a repris par l'eau froide pour enlever les sels solubles. Le résidu n'a presque rien cédé à l'éther. On l'a fait cristalliser dans l'alcool dont il s'est séparé sous forme de paillettes incolores. Ce corps offre la composition de la quinine $C^{20}H^{24}Az^2O^2$, et est, non pas identique, mais isomérique avec elle. Il se dissout facilement dans les acides; ses solutions ne se colorent

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 215.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIV, p. 302 (1848).

Digitized by Google

pas en vert avec l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque et ne sont pas fluorescentes. En général les sels de cette base cristallisent difficilement. Le sulfate neutre et l'oxalate sont ceux qu'on obtient le plus aisément en cristaux. Le sulfate renferme $2(C^{20}H^{24}Az^2O^2), H^2SO^4$. Le sel double de platine paraît renfermer $C^{20}H^{24}Az^2O^2, 2HCl + 2PtCl^2$.

La base obtenue par l'action de la potasse sur la cinchonine bromée diffère non-seulement de la quinine, mais encore de la quinidine (1). Il est impossible, quant à présent, d'établir les relations qu'elle offre avec la base que M. Schützenberger a obtenue en faisant réagir l'acide nitreux sur la cinchonine, et que ce chimiste envisage comme isomérique avec la quinine. On pourrait nommer la nouvelle base *oxycinchonine*.

Preuve expérimentale en faveur de la dissociation du sel ammoniac en acide chlorhydrique et en ammoniaque, au moment du passage à l'état de vapeur; par M. L. Pebal (2).

On sait que MM. Cannizzaro et H. Kopp ont expliqué la condensation anormale de la vapeur de certains corps, tels que le sel ammoniac, l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré, le perchlorure de phosphore, l'acide sulfurique monohydraté, etc., en supposant que dans leur vapeur les corps dont il s'agit se trouvent dans un état de dissociation, selon l'heureuse expression de M. Deville.

---

(1) L'auteur n'explique point comment cette base se forme par l'action de la potasse sur la cinchonine dibromée. C'est la dioxycinchonine qui devrait se former dans cette réaction

$$C^{20}H^{22}Br^2Az^2O + 2KHO = C^{20}H^{24}Az^2O^3 + 2KBr.$$

A. W.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIIII, p. 199 (nouvelle série, t. XLVII); août 1862.

Digitized by Google

Si le sel ammoniac donne 8 volumes de vapeur (1), cela est dû, selon ces auteurs, à cette circonstance que la vapeur du sel ammoniac constitue un mélange de gaz chlorhydrique et de gaz ammoniac. M. Kekulé a exprimé la même pensée.

Mais jusqu'ici cette pensée ne reposait sur aucune preuve expérimentale directe. L'auteur a réussi à fournir cette preuve en ce qui concerne le sel ammoniac.

La méthode qu'il a employée n'est nouvelle que dans son application à cette recherche spéciale. M. Bunsen a fait voir que pour résoudre la question de savoir si un gaz donné est formé par une substance unique ou par un mélange, il n'existe que deux solutions expérimentales, savoir l'absorption et la diffusion. On comprend qu'il soit difficile d'employer la méthode de l'absorption dans le cas dont il s'agit, tandis que des expériences sur la diffusion pouvaient conduire au but.

En effet, si la vapeur du sel ammoniac est formée en réalité par un mélange d'ammoniaque et d'acide chlorhydrique, il est clair que le gaz le moins dense, c'est-à-dire l'ammoniaque, doit pénétrer plus rapidement par diffusion dans une atmosphère d'hydrogène que le gaz chlorhydrique. Si donc une telle diffusion s'accomplit, l'atmosphère d'hydrogène devra contenir au bout d'un certain temps du gaz ammoniac libre, tandis que du gaz chlorhydrique libre apparaîtra dans l'atmosphère du sel ammoniac en vapeur.

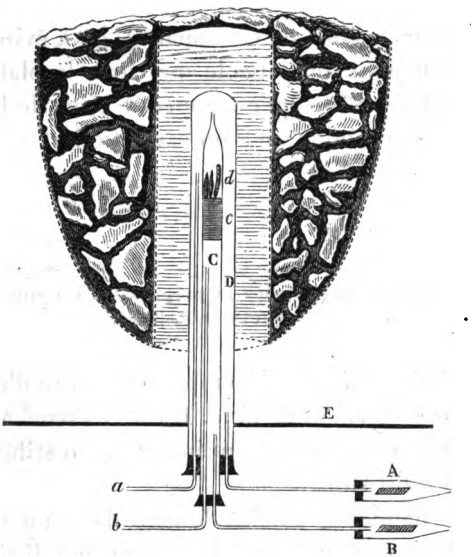
L'expérience a parfaitement confirmé cette prévision théorique. L'appareil a été disposé ainsi qu'il suit :

Un tube de verre C, large de 13 millimètres et effilé à une de ses extrémités en une pointe de 2 millimètres de diamètre, reçoit comme diaphragme un tampon d'amiante c, long de 20 millimètres. Sur ce tampon on dépose quelques petits fragments de sel ammoniac préalablement chauffés jusqu'au point de sublimation. On fixe ensuite le

(1) $H^4O^2 = 4$ vol.

Digitized by Google

tube C à l'aide d'un bouchon dans le tube plus large D, et



l'on remplit les deux tubes d'hydrogène sec par *a* et *b*. Le gaz qui traverse le tube D sort par A, et le gaz qui traverse le tube C sort par B. On introduit du papier de tournesol bleu humide en A et du papier rouge en B. Quand les choses sont ainsi disposées, on entoure le tube d'une corbeille en fil de fer qui offre au centre un espace cylindrique au milieu duquel on place le tube en verre. Celui-ci n'est donc point en contact immédiat avec les charbons rouges qu'on place dans la corbeille. La partie inférieure de l'appareil dans lequel on fait passer continuellement un courant d'hydrogène est garantie par un disque en carton E. Dès que le sel ammoniac commence à se sublimer en *d*, on voit les papiers de tournesol changer de couleur; car il se dégage de l'acide chlorhydrique en A et de l'ammoniaque en B. Lorsque la totalité du sel ammoniac a disparu en *d*, le papier de tournesol en B se colore de nouveau en rouge,

Digitized by Google

parce qu'alors le gaz chlorhydrique prédomine dans le mélange soumis à la diffusion.

Dans la construction de cet appareil, on a évité à dessein l'emploi de métaux tels que le mercure, le platine, pour échapper à l'objection qu'on pourrait tirer de l'intervention de forces décomposantes ou catalytiques.

Sur un procédé simple pour la préparation du zinc-éthyle; par MM. Rieth et Beilstein (1).

Ce procédé consiste à décomposer l'iodure d'éthyle par un alliage de sodium et de zinc. Il est analogue à celui qui a servi à M. Lœwig pour la préparation du stibéthyle. On opère ainsi qu'il suit.

On fait chauffer 4 parties de zinc dans un creuset de Hesse, jusqu'à ce que le métal commence à distiller vivement, puis on y projette peu à peu 1 partie de sodium. Après le refroidissement, on pulvérise l'alliage qui se conserve pendant longtemps dans des vases bouchés.

1 partie de cet alliage est introduite dans un ballon avec 1 $\frac{1}{2}$ partie d'iodure d'éthyle. Le ballon est mis en communication d'un côté avec un réfrigérant *ascendant*, de l'autre avec un appareil propre à dégager de l'acide carbonique. Quand le ballon est rempli de gaz carbonique sec, on bouche le tube qui amène ce gaz et on chauffe doucement au bain-marie. Au bout de quelques heures la réaction est ordinairement terminée, et il suffit alors de distiller le zinc-éthyle formé après avoir changé en sens inverse l'inclinaison du réfrigérant. On reçoit le zinc-éthyle dans un récipient rempli d'acide carbonique et on le rectifie au

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 245 (nouvelle série, t. XLVII); août 1862.

Digitized by Google

besoin. La quantité qu'on en obtient répond presque à la quantité théorique, quoiqu'il se dégage des gaz pendant toute la durée de l'opération.

Sur une série d'acides organiques appartenant au type de l'ammoniaque; par M. W. Heintz (1).

On sait que MM. Perkin et Duppa et M. Cahours ont annoncé qu'il se forme du glycocolle par l'action de l'ammoniaque sur l'acide monobromacétique ou monochloracétique. L'auteur a voulu s'assurer si cette décomposition pouvait être mise à profit pour la préparation de grandes quantités de glycocolle. Ayant fait bouillir pendant quelque temps de l'acide monochloracétique avec de l'ammoniaque, il a évaporé la liqueur et il a épuisé le résidu avec de l'alcool étendu pour extraire le sel ammoniac formé et isoler le glycocolle. Il est resté une masse épaisse non cristallisable. Ce résidu ayant été dissous dans l'eau, l'addition d'alcool a précipité de nouveau une masse épaisse sirupeuse possédant une réaction acide et donnant par l'action de la potasse un abondant dégagement d'ammoniaque. Cette substance renfermait un nouvel acide qui a été combiné avec la baryte, avec laquelle il forme un sel cristallisable. Il a reçu le nom d'acide *triglycolamidique*. Il peut être envisagé comme de l'ammoniaque dans laquelle les 3 atomes d'hydrogène ont été remplacés par trois radicaux $\left.\begin{matrix} C^4H^2O \\ H \end{matrix}\right\}O$ (glycolyle) (2).

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXII, p. 257 (nouvelle série, t. XLVI); juin 1862.

(2) Le nom d'*oxyacétyle* conviendrait mieux à notre sens, puisque, comme l'auteur le fait d'ailleurs remarquer avec beaucoup de raison, on a nommé *glycolyle* le radical diatomique (C^4H^2O) de l'acide glycolique

Digitized by Google

Indépendamment de cet acide, le produit de la réaction de l'ammoniaque sur l'acide monochloracétique renferme encore de l'acide *diglycolamidique*, plus une certaine quantité de glycocolle et d'acide glycolique.

Voici le procédé qu'on emploie pour obtenir ces corps à l'état de pureté.

On dissout dans 1 ½ à 2 litres d'eau environ 120 grammes d'acide monochloracétique, on fait bouillir pendant vingt-quatre heures la solution, préalablement sursaturée par l'ammoniaque, en ayant soin de remplacer l'eau et l'ammoniaque qui se dégagent de telle sorte que la liqueur conserve toujours une réaction alcaline. On évapore ensuite la solution jusqu'à ce qu'elle commence à déposer de petits cristaux, puis on ajoute à la liqueur, qui est devenue acide, de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline. Par le refroidissement il se sépare du sel ammoniac. On le recueille sur un filtre, on l'exprime fortement et l'on continue, par le même traitement, à extraire de l'eau une quantité aussi considérable que possible de sel ammoniac.

Comme les cristaux de celui-ci emprisonnent une certaine quantité des produits qu'on veut obtenir, on les dissout dans l'eau bouillante et on fait cristalliser après avoir ajouté de l'ammoniaque. On recueille les cristaux et on les exprime fortement; l'eau mère, évaporée et refroidie, donne une nouvelle quantité de sel ammoniac.

Les liqueurs colorées en brun qu'on a séparées du sel ammoniac sont étendues d'eau et soumises à l'ébullition avec environ 40 grammes de marbre finement pulvérisé et délayé dans l'eau.

$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$. Dans l'acétyle C^2H^3O aucun des 3 atomes d'hydrogène ne peut être remplacé par un métal; mais par l'addition de 1 atome d'oxygène à ce radical ($C^2H^3O^2$ oxyacétyle) un de ces 3 atomes d'hydrogène devient basique, c'est-à-dire remplaçable par un métal.

A. W.

Digitized by Google

L'ébullition est prolongée jusqu'à ce que tout dégagement d'ammoniaque ait cessé; au besoin, si la liqueur était devenue acide, on ajouterait une nouvelle dose de marbre. La liqueur débarrassée d'ammoniaque doit posséder une réaction fortement alcaline.

On y dirige pendant longtemps un courant de gaz carbonique jusqu'à ce qu'elle cesse de se troubler. Le précipité renferme du carbonate et du triglycolamidate de chaux. Ce dernier sel n'étant pas tout à fait insoluble dans l'eau et se dissolvant encore mieux dans une solution de chlorure de calcium (qui se forme par l'action du marbre sur le sel ammoniac), il est nécessaire d'éliminer ce chlorure. On y réussit en évaporant la liqueur en consistance sirupeuse et en la versant, encore chaude et goutte à goutte, dans de l'alcool qu'on a soin de remuer continuellement. Ce liquide ne dissout que le chlorure de calcium. Le précipité est recueilli et soumis à l'ébullition avec une petite quantité d'eau. Il reste un dépôt calcaire, et on en obtient encore en concentrant la solution.

Tous ces précipités calcaires renferment l'acide triglycolamidique.

Pour le séparer, on les délaye dans une grande quantité d'eau, on ajoute de l'acide oxalique en léger excès, on fait bouillir et on filtre à chaud. La solution filtrée laisse déposer par le refroidissement des cristaux d'acide triglycolamidique en supposant qu'on n'ait pas employé une trop grande quantité d'eau. L'eau mère concentrée en donne une nouvelle portion.

On purifie l'acide à l'aide du charbon animal et en le faisant cristalliser à plusieurs reprises.

Les liqueurs séparées du triglycolamidate de chaux sont réduites par l'évaporation en un petit volume et abandonnées au refroidissement. Il s'en sépare du glycolate de chaux.

On exprime les cristaux de ce sel et on concentre l'eau mère. En l'abandonnant à une basse température, on obtient

Digitized by Google

un nouveau dépôt de glycolate de chaux. Enfin après avoir évaporé la nouvelle eau mère à siccité, on reprend le résidu par une petite quantité d'eau froide, qui dissout du diglycolamidate de chaux, en laissant un dernier résidu de glycolate de chaux.

La solution de diglycolamidate de chaux encore mélangé de triglycolamidate est étendue d'eau et précipitée par l'ammoniaque et par le carbonate d'ammoniaque. La liqueur séparée du dépôt de carbonate de chaux est soumise à l'ébullition et traitée par l'hydrate de baryte. L'ébullition et l'addition de baryte sont continuées tant qu'il se dégage de l'ammoniaque et jusqu'à ce qu'une portion de la liqueur, devenue alcaline, se trouble par l'acide carbonique. Elle est ensuite débarrassée de l'excès de baryte par un courant de ce gaz, portée à l'ébullition, puis filtrée. Par le refroidissement, la solution laisse ordinairement déposer du triglycolamidate de baryte dont on obtient une nouvelle portion par l'évaporation. L'eau mère renferme essentiellement du diglycolamidate de baryte.

Pour en extraire l'acide diglycolamidique, on ajoute à la solution bouillante une solution de sulfate de cuivre, en léger excès, on filtre et on réduit la liqueur à un petit volume, ensuite on ajoute de l'alcool jusqu'à ce qu'il commence à se former un précipité sirupeux. Après avoir chauffé doucement pour faire disparaître ce précipité, on abandonne la solution au repos. Elle laisse déposer une poudre cristalline d'un bleu clair qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave avec une petite quantité d'eau froide. On purifie ce produit en le faisant dissoudre dans l'eau bouillante, d'où il se dépose par le refroidissement en petits cristaux prismatiques d'un bleu foncé.

L'eau mère d'où s'est déposé le diglycolamidate de cuivre renferme du glycocolle.

Acide triglycolamidique. — Il forme de petits cristaux,

Digitized by Google

incolores, d'apparence prismatique et possédant une saveur faiblement acide. Ces cristaux sont anhydres et décrépitent fortement par l'action de la chaleur. A 190° ils ne se colorent pas encore, mais deviennent blancs et incolores. Lorsqu'on les chauffe davantage, ils fondent en noircissant. L'acide triglycolamidique est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. 100 parties d'eau à 5° en dissolvent 0,1338 parties. L'eau bouillante en dissout davantage. La solution aqueuse possède une réaction fortement acide.

L'acide sulfurique concentré n'agit pas à froid sur l'acide triglycolamidique. A chaud il le dissout en dégageant quelques bulles de gaz, mais sans se colorer.

Soumis à la distillation sèche, l'acide triglycolamidique donne un liquide brun qui se prend bientôt en une masse solide.

Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution d'un triglycolamidate soluble, on en précipite l'acide.

Dissous dans un léger excès d'ammoniaque étendue, celui-ci donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc cristallin, avec le nitrate mercureux un précipité qui déjà à froid se colore en gris.

La solution de triglycolamidate d'ammoniaque colore en bleu foncé la solution de sulfate de cuivre, et donne au bout d'un certain temps un dépôt bleu qui est formé par de petits prismes microscopiques.

Cette solution forme dans l'acétate neutre de plomb un précipité blanc formé par de petites tables hexagonales régulières.

Avec l'acétate de plomb basique on observe un trouble, et au bout de quelque temps un dépôt poisseux.

Le chlorure de barium donne un précipité blanc qui apparaît au microscope sous forme de tables hexagonales régulières.

Le chlorure de calcium ne donne pas d'abord de préci-

Digitized by Google

pité. Mais celui-ci se forme lorsqu'on fait bouillir le mélange. Il apparaît sous le microscope en tables rectangulaires qui se transforment en petites tables hexagonales lorsqu'on fait bouillir le précipité avec de l'ammoniaque.

La composition de l'acide triglycolamidique est exprimée par la formule

$$C^6H^9AzO^6.$$

Il est tribasique. Son sel d'argent, qu'on obtient par double décomposition sous forme d'un précipité cristallin, renferme $C^6H^6Ag^3AzO^6$. Le sel ammoniacal, qui cristallise en grandes aiguilles, renferme $C^6H^7(AzH^4)^2AzO^6 + H^2O$.

Acide diglycolamidique. — Cet acide cristallise en gros prismes rhomboïdaux de 129°. Il est inaltérable à l'air, incolore et inodore. Il possède une saveur et une réaction fortement acides. Ses cristaux sont anhydres, ne décrépitent pas et ne perdent rien lorsqu'on les chauffe. Ils paraissent éprouver un commencement de fusion de 190 à 210°. Ils fondent en brunissant à une température plus élevée.

L'acide diglycolamidique est plus soluble dans l'eau que l'acide triglycolamidique, moins soluble que le glycocolle. Il se dissout très-facilement dans l'eau bouillante; mais 100 parties d'eau à 5° n'en dissolvent que 2,43 parties. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Soumis à la distillation sèche, il fournit une substance brune qui se solidifie bientôt. Il n'est pas décomposé par l'acide sulfurique froid.

Neutralisé par l'ammoniaque jusqu'à réaction faiblement alcaline, il donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc qui se dissout un peu dans l'eau bouillante et se dépose par le refroidissement en tables carrées microscopiques.

La solution de l'acide diglycolamidique dans l'ammoniaque ne précipite pas immédiatement l'acétate de plomb; mais au bout de quelque temps il se forme un précipité blanc qui est formé par des aiguilles groupées en sphères.

Digitized by Google

La solution de l'acide diglycolamidique dans l'ammoniaque en excès laisse après l'évaporation un résidu blanc, très-soluble, acide. C'est du diglycolamidate acide d'ammoniaque. Par l'évaporation spontanée de sa solution, ce sel reste sous forme d'un résidu sirupeux qui finit par se prendre en une masse aiguillée.

La composition de l'acide diglycolamidique est exprimée par la formule

$$C^4H^7AzO^4.$$

Cet acide est bibasique. Son sel de cuivre renferme

$$C^4H^5Cu^2AzO^4 + 2H^2O.$$

Il se présente sous forme de petits cristaux prismatiques d'un beau bleu.

D'après ce qui précède, quatre corps différents se forment par l'action de l'ammoniaque aqueuse sur l'acide monochloracétique, savoir : l'acide glycolique, le glycocolle, l'acide diglycolamidique et l'acide triglycolamidique.

L'acide glycolique prend naissance par l'action de l'hydrate d'oxyde d'ammonium sur l'acide monochloracétique, action analogue à celle de l'hydrate d'oxyde de sodium dans les mêmes circonstances (1).

Quant aux trois autres corps, les équations suivantes expliquent leur formation :

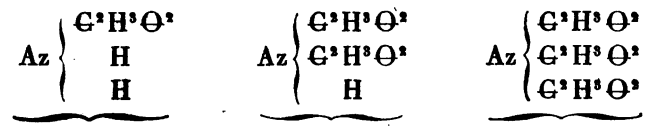
$$C^2H^3ClO^2 + 2AzH^3 = (AzH^4)Cl + C^2H^5AzO^2,$$
$$2C^2H^3ClO^2 + 3AzH^3 = 2(AzH^4)Cl + C^4H^7AzO^4,$$
$$3C^2H^3ClO^2 + 4AzH^3 = 3(AzH^4)Cl + C^6H^9AzO^6.$$

On voit que la formation de l'une quelconque de ces substances azotées s'accomplit de la manière suivante : 1, 2,

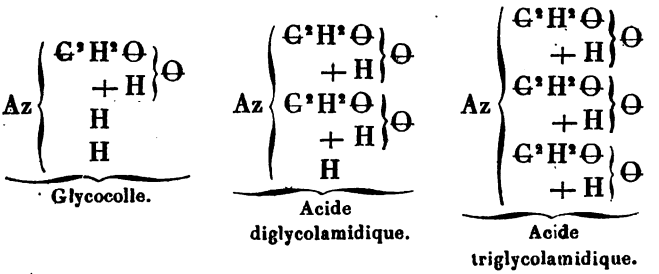
(1) R. Hoffmann, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 216, et A. Kekulé, *ibid.*, t. LIII, p. 495.

Digitized by Google

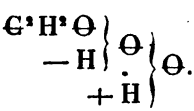
3 atomes d'hydrogène sont éliminés de 1 molécule d'ammoniaque et transforment 1, 2, 3 autres molécules d'ammoniaque en ammonium. Autant d'atomes d'hydrogène ont été éliminés, autant de molécules d'acide monochloracétique ont perdu leur chlore en laissant disponible le *reste* de leurs éléments. Chacun de ces *restes* prend la place de 1 atome d'hydrogène de l'ammoniaque. D'après cela on peut exprimer la constitution de ces corps par les formules rationnelles



Chacun des restes $C^2H^3O^2$ renferme encore 1 atome d'hydrogène *positif*, c'est-à-dire capable d'être remplacé par un métal; on peut exprimer ce fait en écrivant les formules précédentes ainsi qu'il suit :



On peut écrire la formule de l'acide glycolique



Digitized by Google

Par l'élimination de $-H\Theta$, il se forme un résidu

$$\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\ +\Theta\end{matrix}\right\}\Theta,$$

qui existe dans les trois acides glycolamidiques. Par l'élimination de $+H\Theta$, il se forme un résidu $\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\ -H\end{matrix}\right\}\Theta$ dont on peut admettre l'existence dans la glycolamide.

La constitution de ce corps serait donc exprimée par la formule rationnelle

$$Az\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\ -H\end{matrix}\right\}\Theta.\\ H\\ H\end{matrix}\right.$$

Sur l'isomérie dans les séries glycolique et lactique; par M. A. Wurtz (1).

Remarques à l'occasion du Mémoire précédent.

Dans le Mémoire important, dont un extrait a été présenté dans les pages précédentes, M. Heintz a touché à une question qui nous a préoccupés dans ces derniers temps, M. Friedel et moi, savoir l'isomérie dans les séries glycolique et lactique.

Partant de ce fait, que j'avais établi antérieurement, que dans l'acide lactique $\left.\begin{matrix}C^3H^4\Theta\\ H.H\end{matrix}\right\}\Theta^2$, les 2 atomes d'hydrogène typique jouent deux rôles différents, l'un étant basique ou positif, c'est-à-dire remplaçable par un métal, l'autre étant négatif, M. Friedel et moi nous avons cherché à expliquer les cas d'isomérie que présentent certains dérivés de

Digitized by Google

l'acide lactique en admettant que tantôt l'un, tantôt l'autre des atomes de l'hydrogène typique est remplacé par un seul et même groupe.

Ainsi, que l'on remplace par de l'éthyle l'hydrogène basique de l'acide lactique, il en résultera l'éther lactique de M. Strecker; qu'on remplace au contraire par de l'éthyle l'hydrogène négatif, il en résultera de l'acide éthyl-lactique. Nous avons cherché à exprimer dans la notation même la différence du rôle de l'hydrogène dont il s'agit, en plaçant dans la formule

$$\left.\begin{matrix} H \\ C^3H^4O \\ H \end{matrix}\right\} O^2$$

1 atome d'hydrogène au-dessous du radical lactyle et l'autre au-dessus, en faisant toutefois cette réserve que nous n'entendions pas exprimer par cette notation la position des atomes.

M. Heintz exprime la même pensée en affectant un des H typiques du signe + et l'autre du signe —. Dans ses raisonnements il n'a considéré que l'acide glycolique; mais on sait que cet acide est en tous points comparable à l'acide lactique : ce qui s'applique à l'un s'applique aussi à l'autre.

Pourquoi l'un des atomes d'hydrogène typique des acides glycolique et lactique est-il positif, tandis que l'autre est négatif? La réponse à cette question offre une importance réelle au point de vue de l'explication de tous les cas d'isomérie qu'offrent les dérivés de ces deux acides et en particulier de ceux qui forment le sujet du Mémoire de M. Heintz. Essayons de donner cette réponse.

L'acide glycolique dérive par oxydation du glycol. Dans celui-ci les 2 atomes d'hydrogène typique sont négatifs tous deux, et j'entends dire par cette expression qu'ils ne sont pas dans l'état où se trouve l'hydrogène basique d'un acide.

Lorsque le glycol se convertit en acide glycolique, 2 de

Digitized by Google

ses atomes d'hydrogène sont remplacés par 1 atome d'oxygène, et lorsque par suite d'une oxydation plus avancée il se transforme en acide oxalique, 2 nouveaux atomes d'hydrogène sont remplacés par 1 nouvel atome d'oxygène. Dans le premier cas nous voyons 1 atome d'hydrogène typique devenir positif, tandis que l'autre demeure négatif, et dans le second cas nous voyons les 2 atomes d'hydrogène typique devenir positifs l'un et l'autre : l'acide glycolique est monobasique, l'acide oxalique est bibasique. Ainsi c'est l'introduction successive de l'oxygène dans le radical qui modifie les fonctions de l'hydrogène typique. Pour chaque atome d'oxygène qui entre dans le radical, 1 atome d'hydrogène typique devient hydrogène basique. Cette conclusion repose sur l'observation directe des faits : elle est donc légitime, et je l'ai déjà présentée, il y a plusieurs années, dans une Note sur la basicité des acides (1). Les formules

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^4\\ H-H-\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Glycol.}}, \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\ H-H+\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Acide glycolique.}}, \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2O^2\\ H+H+\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Acide oxalique.}},$$

expriment fort bien le fait de la substitution successive de l'oxygène à l'hydrogène dans les radicaux et les liens de parenté qui existent entre ces trois corps ; mais cette notation typique est tout à fait insuffisante lorsqu'il s'agit d'expliquer comment l'introduction de l'oxygène dans le radical modifie les fonctions de l'hydrogène. Cette modification est évidemment en rapport avec la position respective des 2 atomes d'hydrogène avec les atomes d'oxygène placés soit dans ce que nous nommons le radical, soit en dehors. Nous devons admettre que dans l'acide glycolique les 2 atomes d'hydrogène typique sont placés de telle sorte que l'un d'eux se trouve en contact ou en rapport plus direct avec *deux*

(1) *Annales de Chimie et de Physique*. 3e série, t. LVI, p. 344.

Digitized by Google

atomes d'oxygène, tandis que l'autre ne se trouve en contact direct qu'avec *un seul* atome d'oxygène. Le premier atome d'hydrogène sera positif ou basique, le second sera négatif.

Dans l'acide oxalique, au contraire, chacun des 2 atomes d'hydrogène se trouve en contact ou en rapport avec *deux* atomes d'oxygène : chacun d'eux est basique.

On pourrait essayer d'exprimer ces conditions par des formules rationnelles (1) ou par des représentations graphiques analogues à celles dont M. Kekulé s'est servi dans son remarquable Traité.

Mais je ne crois pas devoir employer de telles formules, et je m'efforcerai d'exprimer ma pensée en employant la notation typique. Cette pensée est celle-ci, que les fonctions des atomes d'hydrogène dépendent de la position qu'ils occupent vis-à-vis des atomes d'oxygène du radical et d'oxygène typique. Peut-être parviendrons-nous à nous rendre compte, non pas de la position réelle des atomes, mais des relations plus ou moins étroites qui peuvent exister entre eux, en suivant pas à pas les réac-

---

(1) Des formules de ce genre seraient, par exemple, les suivantes pour le glycol, l'acide glycolique et l'acide oxalique :

Glycol.	Acide glycolique.	Acide oxalique.
$\overline{O}\,H^-$	$\overline{O}\,H^+$	$\overline{O}H^+$
$\overline{C}H^2$	$\overline{C}\overline{O}$	$\overline{C}\overline{O}$
$\overline{C}H^2$	$\overline{C}H^2$	$\overline{C}\overline{O}$
$\overline{O}\,H^-$	$\overline{O}\,H^-$	$\overline{O}H^+$

Dans ces formules l'hydrogène qu'on nomme typique a été placé à dessein en dehors du groupe d'atomes qui comprend le carbone. En effet, dans le glycol ($C^2H^6O^2$) tout l'hydrogène ne peut pas être saturé par le carbone. Car, s'il en était ainsi, on ne comprendrait point comment il se fait que le glycol renferme 2 atomes d'oxygène : en effet, C^2H^6 combinaison saturée, ne peut se combiner avec O^2. Il est donc nécessaire d'admettre que les

Digitized by Google

tions qui donnent naissance aux corps isomériques dont il s'agit.

1° *Formation de la glycolamide.*— Cette amide, qui est neutre, se forme par l'action de la chaleur sur le glycolate d'ammonium, c'est-à-dire sur l'acide glycolique plus de l'ammoniaque :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^2\Theta \\ H^+H^- \end{matrix}\right\}\Theta^2}_{\text{Acide glycolique.}} + AzH^3 = \left.\begin{matrix} H^+ \\ H^+ \end{matrix}\right\}\Theta + \underbrace{Az\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C^2H^2\Theta \\ H^- \end{matrix}\right\}\Theta \\ H \\ H \end{matrix}\right.}_{\text{Glycolamide.}}$$

On suppose ici, et cette supposition est légitime, que les 2 atomes d'hydrogène d'eau sont l'un et l'autre positifs, et que par conséquent c'est l'hydrogène typique négatif de l'acide glycolique qui est demeuré dans le groupe neutre $\left.\begin{matrix} C^2H^2\Theta \\ H^- \end{matrix}\right\}\Theta$.

Ce groupe est monoatomique, car il résulte du composé

---

2 atomes de carbone sont saturés : 1° par H^4 ; 2° par la moitié de O^2, l'autre moitié étant saturée à son tour par les 2 atomes d'hydrogène typique.

On voit que les formules précédentes représentent les atomes de carbone et d'hydrogène séparés les uns des autres, et entourés des atomes d'hydrogène et d'oxygène qui les saturent. Il doit en être ainsi dans la réalité, et il est clair que ces formules seraient de nature à mieux exprimer le groupement réel des atomes que les formules typiques dans lesquelles les groupes d'atomes faisant fonction de radicaux sont représentés en bloc par une expression condensée. Mais les notions que nous possédons aujourd'hui sur le mode de génération et la constitution de ces radicaux sont si peu nombreuses et si vagues, qu'il faudrait, dans un grand nombre de cas, entasser hypothèse sur hypothèse pour représenter cette constitution par des formules *dissoutes* à la manière des précédentes. Lorsqu'il s'agirait de combinaisons riches en carbone, ces formules deviendraient, non-seulement arbitraires, mais tellement compliquées, qu'elles seraient un embarras pour l'exposition et un défi pour la mémoire. Je crois donc que le moment ne sera venu d'introduire dans la sience de telles formules que le jour où des expériences synthétiques plus nombreuses et plus décisives auront élucidé le mode de génération des hydrogènes carbonés et des radicaux qui en dérivent.

Digitized by Google

saturé $\left.\begin{matrix} C^2H^2O \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$ (acide glycolique) par la soustraction de $H\overline{O}$, équivalent à H. On peut aussi l'envisager comme

$$C^2H^3O.\overline{O} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H^+ \end{matrix}\right\} O}_{\text{Acide acétique}} - H^+.$$

Le même raisonnement s'applique évidemment à la formation de la lactamide, neutre comme la glycolamide.

2° *Formation du glycocolle.* — C'est un des produits de l'action de l'ammoniaque sur l'acide monochloracétique. On peut admettre deux phases distinctes dans cette réaction :

$$\underbrace{\left.\left[C^2\begin{matrix} H^2 \\ Cl \\ H^+ \end{matrix}O\right]\right\} O}_{\text{Ac. monochloracétique.}} + AzH^3 = \left.\begin{matrix} H^+ \\ H^+ \end{matrix}\right\} O + \underbrace{Az\left\{\begin{matrix} \left[C^2\begin{matrix} H^2 \\ Cl \end{matrix}O\right] \\ H \\ H \end{matrix}\right.}_{\text{Monochloracétamide.}}$$

$$\underbrace{Az\left\{\begin{matrix} \left[C^2\begin{matrix} H^2 \\ Cl \end{matrix}O\right] \\ H \\ H \end{matrix}\right.}_{\text{Monochloractéamide.}} + \left.\begin{matrix} AzH^4 \\ H^+ \end{matrix}\right\} O = AzH^4Cl + \underbrace{Az\left\{\begin{matrix} \left[C^2\begin{matrix} H^2 \\ (H^+O) \end{matrix}O\right] \\ H \\ H \end{matrix}\right.}_{\text{Glycocolle.}}$$

Dans la glycolamide et dans le glycocolle, on admet l'existence de deux groupes isomériques $C^2H^3O^2$, monoatomiques tous deux, mais dont l'un est neutre et l'autre acide. Les formules précédentes indiquent que les fonctions de l'hydrogène positif ou négatif que ces deux groupes renferment, sont dues à la position respective que cet hydrogène occupe vis-à-vis de l'oxygène. Dans le premier cas, le reste $\left.\begin{matrix} C^2H^2O \\ H^- \end{matrix}\right\} O$ renferme l'oxygène sous deux états dans le radical et en dehors, et nous pouvons supposer que l'oxy-

Digitized by Google

gène placé en dehors du radical occupe une position telle, que ses rapports avec l'hydrogène sont moins intimes que s'il était placé dans le radical lui-même. C'est le contraire qui a lieu dans le second cas, où tout l'oxygène est placé dans le radical.

En d'autres termes, le groupe faisant fonction de radical dans la glycolamide est un résidu typique $\left.\begin{matrix} C^2H^3\Theta \\ H^- \end{matrix}\right\}\Theta$ ou $C^2H^3\Theta.\Theta$, tandis que le groupe faisant fonction de radical dans le glycocolle est un radical oxygéné :

$$\left[C^2\begin{matrix} H^2 \\ H\Theta \end{matrix}\Theta\right] = C^2\begin{matrix} H^2 \\ H^+ \end{matrix}\Theta^2 \text{ (oxyacétyle).}$$

Nous adoptons une notation différente pour chacun de ces groupes, pour indiquer que le groupement des atomes doit être différent dans chacun d'eux. Sans vouloir rien préciser

---

(1) Ainsi qu'on l'a indiqué dans la Note de la page 108, la formule de l'acide glycollique peut être écrite

$$\begin{matrix} \Theta\ H^+ \\ C\Theta \\ CH^2 \\ \Theta\ H^- \end{matrix}$$

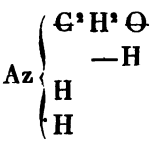
Supposons maintenant qu'un groupe OH soit détaché de cette formule; on voit que dans les restes les atomes offriront un arrangement différent, suivant que le groupe OH+ est détaché à la partie supérieure ou que le groupe OH⁻ est détaché à la partie inférieure :

1° $\begin{matrix} \Theta\ H^+ \\ \hline C\Theta \\ CH^2 \\ \Theta\ H^- \end{matrix}$ 2° $\begin{matrix} \Theta\ H^+ \\ C\Theta \\ CH^2 \\ \hline \Theta\ H^- \end{matrix}$

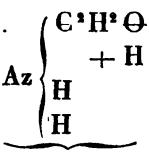
Or ces restes, dont l'un est placé dans la première formule au-dessous de la barre, et l'autre dans la seconde au-dessus, représentent précisément les

Digitized by Google

sur la position exacte de tous les atomes, nous faisons dépendre les fonctions de la position relative des atomes d'hydrogène et d'oxygène. C'est là une hypothèse sans doute, mais elle s'appuie directement sur l'expérience qui nous apprend que dans un corps neutre la capacité de saturation augmente à mesure que l'on remplace l'hydrogène par de l'oxygène. Les formules que nous donnons nous paraissent plus rationnelles que les formules données par M. Heintz, qui a adopté pour la glycolamide et le glycocolle exactement la même formule rationnelle, avec cette différence pourtant que dans l'une 1 atome d'hydrogène est affecté du signe + et dans l'autre du signe — :

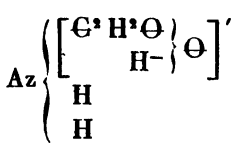


Glycolamide.

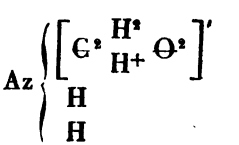


Glycocolle.

Un tel artifice ne rend compte évidemment ni de l'isomérie, ni du mode de dérivation de ces corps. Peut-être que les formules que nous donnons en terminant pourront satisfaire mieux à cette double condition. Les considérations que nous venons de présenter indiquent suffisamment le sens que nous attachons à ces formules :



Glycolamide.

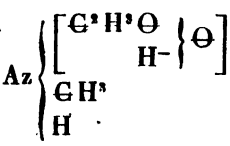


Glycocolle.

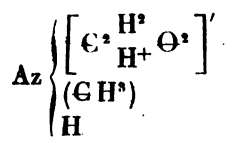
---

deux groupes isomériques $\left[\begin{matrix} C^2H^2O \\ H^- \end{matrix}\right\} O\right]$ et $\left[\begin{matrix} C^2 & H^2 \\ HO & O \end{matrix}\right]$. On voit que dans le second de ces r sles l'atome d'hydrogène est placé dans le voisinage de 2 atomes d'oxygène. C'est à une position de ce genre qu'on doit attribuer sa propriété basique.

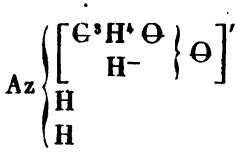
Digitized by Google



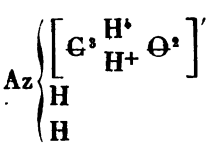
glycolméthylamide (inconnue).



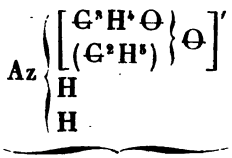
Sarcosine.



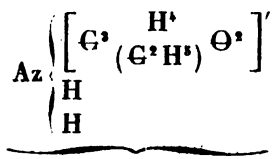
Lactamide.



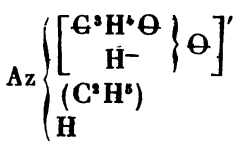
Alanine.



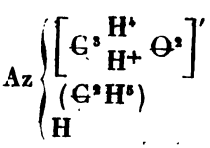
Éthyllactamide (1).



Éthylalanine (inconnue).



Lactéthylamide (2).



Homologue de la sarcosine (inconnue), (produit de l'action de l'éthylamine sur l'acide chloropropionique).

---

(1) A. Wurtz, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LIX, p. 74.

(2) Wurtz et Friedel, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXIII, p. 110.

On remarquera que cette théorie permet de prévoir l'existence de quatre corps isomériques présentant la composition de l'éthyllactamide.

Digitized by Google

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Extraits par M. VERDET.

Sur la stratification de la lumière électrique; par M. Reitlinger (1).

Note présentée à l'Académie des Sciences de Vienne, le 3 janvier 1861.

M. Reitlinger a proposé pour le phénomène connu sous le nom de *stratification de la lumière électrique* une explication nouvelle, qu'il a imaginée à la suite de quelques observations sur les tubes de Geissler. Bon nombre de ces tubes sont formés de parties alternativement larges et étroites et émettent des lumières de colorations diverses dans ces deux ordres de parties, lorsqu'ils sont traversés par une décharge électrique. Ce phénomène curieux a été aperçu probablement de la plupart de ceux qui ont expérimenté sur la lumière électrique. M. d'Ettingshausen a constaté que les spectres des parties diversement lumineuses ont des constitutions toutes différentes, et il a signalé à M. Reitlinger cette particularité comme un intéressant sujet d'études, en lui indiquant les dispositions suivantes comme convenables à des expériences exactes.

Au devant d'une fente étroite on place un prisme rectangle dans une situation telle, que les rayons d'une source de lumière latérale viennent, en se réfléchissant totalement

(1) *Sitzungberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften*, t. XLIII, p. 15.

Digitized by Google

sur la face hypoténuse, illuminer la moitié supérieure de la fente, tandis que la moitié inférieure est illuminée directement par les rayons d'une autre source. On peut de la sorte comparer aisément les spectres de deux lumières et reconnaître leur identité ou leurs différences. M. Reitlinger a constaté de cette manière que le spectre des parties étroites d'un tube à renflements, construit par M. Geissler et vendu par lui comme tube à hydrogène, était le spectre de l'hydrogène pur, tandis que le spectre des parties larges était celui de l'oxygène. La diversité des lumières tenait donc à la diversité des substances lumineuses, et le passage de l'électricité semblait séparer l'un de l'autre les deux gaz mélangés en même temps qu'il les rendait lumineux. La présence de l'oxygène dans un tube à hydrogène tenait d'ailleurs probablement au mode de préparation; M. Plücker a dit en effet qu'on pouvait se servir de vapeur d'eau pour préparer ces tubes et que le passage des premières décharges électriques suffisait à mettre l'hydrogène en liberté.

Une telle séparation des gaz mélangés a paru à M. Reitlinger fournir l'explication de la stratification de la lumière électrique. Il admet, par exemple, que, dans un tube préparé avec la vapeur d'eau, l'hydrogène et l'oxygène se disposent en couches alternatives et que l'hydrogène, beaucoup plus conducteur que l'oxygène, s'échauffe moins et devient moins lumineux, c'est-à-dire relativement obscur. En général la stratification résulterait de la disposition en couches alternatives de deux gaz inégalement conducteurs.

Quelque opinion qu'on ait de cette hypothèse, quelque difficulté qu'on trouve à concevoir cette disposition du gaz en couches alternatives de nature diverse (1), les expériences suivantes sont dignes d'attention.

---

(1) M. Reitlinger compare l'arrangement des gaz en couches alternatives de nature diverse à la polarisation des molécules d'un corps composé qui précède son électrolyse.

Digitized by Google

1° Un tube plein d'air sec sous la pression de $1^{mm},5$ donna un spectre où se voyaient seulement les raies caractéristiques de l'azote et n'offrit pas la moindre trace de stratification. Acune différence bien sensible ne s'observa d'ailleurs entre les deux tubes larges et le tube capillaire de communication dont l'appareil entier était formé; le spectre de la partie capillaire offrit seulement quelques raies qui manquaient dans le spectre des parties larges. L'introduction d'une petite quantité d'hydrogène pur fit apparaître la stratification dans les tubes larges sans modifier sensiblement l'aspect des spectres correspondants. Dans le tube étroit aucune apparence de stratification ne se produisit d'abord, mais au spectre de l'azote se superposa avec un éclat plus vif le spectre caractéristique de l'hydrogène. L'introduction de l'hydrogène étant continuée et la pression portée à 6 millimètres, la lumière du tube capillaire se stratifia à son tour et le tube offrit en quelque sorte l'aspect d'un chapelet de perles brillantes. En même temps le spectre de l'hydrogène disparut entièrement et il n'y eut plus de visible que le spectre de l'azote.

2° La lumière électrique fut développée dans le vide barométrique, le mercure lui-même tenant lieu de l'une des électrodes. On n'aperçut qu'une lumière blanche et homogène sans stratification. Par l'introduction de quelques bulles d'air, il se forma immédiatement une série de couches lumineuses alternativement plus ou moins brillantes, mais sans que cette inégalité allât jusqu'à l'obscurité. Le spectre de la lumière montra à la fois les raies du mercure et celle de l'air. En réglant convenablement l'intensité du courant et la force élastique de l'air introduit, on put amener les couches les moins brillantes à une obscurité presque complète. En même temps les raies du mercure perdirent dans le spectre la plus grande partie de leur éclat.

3° Avec des gaz simples aucune stratification n'a pu être constatée.

Digitized by Google

Remarques sur des recherches récentes relatives à la chaleur rayonnante; par M. Tyndall (1).

Il a été publié dans ces *Annales* des extraits des recherches de M. Magnus et de celles de M. Tyndall sur le pouvoir absorbant des gaz (2). Il existe entre les résultats obtenus par ces deux physiciens d'assez notables différences, particulièrement en ce qui touche le pouvoir absorbant de l'air et celui de la vapeur d'eau. Le pouvoir absorbant attribué par M. Magnus à l'air sec excède beaucoup le pouvoir absorbant qui se déduit des expériences de M. Tyndall. Au contraire, tandis que M. Tyndall annonce que par l'addition d'une petite quantité de vapeur d'eau on peut augmenter le pouvoir absorbant de l'air dans le rapport de 1 à 15, 1 à 40 ou même 1 à 60, M. Magnus prétend qu'il n'y a pas de différence sensible entre le pouvoir absorbant de l'air sec et celui de l'air humide. Tout récemment M. Magnus est revenu sur cette question particulière, pour maintenir l'exactitude de ses expériences et signaler une cause d'erreur qui aurait pu, à son avis, exercer une influence sur les résultats obtenus par M. Tyndall (3).

Nous reproduisons la réponse que M. Tyndall oppose à cette critique. Après avoir fait remarquer qu'il avait toujours évité dans ses expériences le contact direct du gaz et de la source, il ajoute que ce contact a été l'origine des erreurs de M. Magnus et développe cette remarque dans les termes suivants :

« Le principal appareil de M. Magnus, dit M. Tyndall, peut se décrire comme il suit. Un vase de verre est appli-

(1) *Philosophical Magazine*, 4e série, t. XXIII, p. 252; avril 1862.

(2) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série t. LXII, p. 499, et t. LXIII, p. 492.

(3) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIV, p. 489.

Digitized by Google

qué par son bord usé sur la platine de la machine pneumatique comme un récipient ordinaire. Sur le haut de ce récipient est soudé un second vase de verre partiellement rempli d'eau. Un courant de vapeur arrive dans cette eau et la porte à l'ébullition, de manière qu'une température de 100° est communiquée au fond du vase, qui se trouve être en même temps le sommet du récipient. Sur la platine de la machine pneumatique est fixée une pile thermo-électrique, dont une face tournée vers le haut reçoit la chaleur rayonnée par le verre à 100°. Un écran mobile permet d'intercepter à volonté la radiation. Enfin, des fils qui traversent la platine mettent en rapport la pile avec le galvanomètre. Le vide étant fait dans le récipient, on retire l'écran; la déviation du galvanomètre fait connaître la chaleur rayonnée à travers le vide. On introduit ensuite l'air ou tout autre gaz et on considère la diminution de la déviation galvanométrique comme due à l'absorption du gaz.

» De l'air à la température du laboratoire est ainsi mis en contact avec une source rayonnante à la température de 100°; un refroidissement de la source est la conséquence immédiate de ce contact. Il importe peu que le contact soit plus ou moins prolongé; la surface chaude ne peut jamais revenir à sa température primitive. On remarquera que M. Magnus expérimente à la manière ordinaire, en ne faisant usage que d'une seule face de sa pile. Par ce procédé je n'ai pu constater aucune trace du pouvoir absorbant de l'air ou des gaz simples, tandis que M. Magnus a observé, dans le cas de l'air et de l'oxygène, une absorption de 11 pour 100, et dans le cas de l'hydrogène une absorption de 14 pour 100. Mon appareil me permet d'apprécier une absorption de 1 millième, et certainement des absorptions aussi fortes ne pourraient m'avoir échappé. Elles n'auraient pu échapper non plus à Melloni, qui opérait sur des colonnes d'air quinze fois plus longues que la colonne d'air des expériences de M. Magnus et qui cependant ne trouvait

Digitized by Google

aucune absorption. Pour moi, avec une colonne de longueur plus que double, je n'obtiens avec l'air que $\frac{1}{110}$ et avec l'hydrogène que $\frac{1}{140}$ de l'effet observé par M. Magnus.

» La supériorité d'action de l'hydrogène est tout à fait d'accord avec ce qu'on sait du grand pouvoir refroidissant de ce gaz. Tout en assignant les résultats à une cause différente, quelques expériences que j'ai décrites dans un Mémoire récemment présenté à la Société Royale, confirment entièrement celles de M. Magnus. Dans ces expériences on permettait au gaz d'arriver au contact immédiat de la source rayonnante et l'action de l'hydrogène se trouvait avec l'action de l'oxygène précisément dans le rapport indiqué par M. Magnus. Le tube employé pour ces expériences n'avait que 20 centimètres de long; si javais été tenté d'attribuer les résultats à l'absorption, j'aurais attribué à un tube de cette longueur des effets cinquante fois plus grands que ceux qu'on observe dans un tube de 83 centimètres de longueur lorsque les gaz sont éloignés du contact de la source.

» Les résultats négatifs obtenus par M. Magnus relativement à la vapeur d'eau sont maintenant assez intelligibles. L'action que M. Magnus a observée dans le cas de l'air étant due au refroidissement par contact direct, c'est-à-dire à un phénomène dans lequel la masse de l'agent refroidissant est de la plus grande importance, l'action d'une minime quantité de vapeur d'eau répandue dans l'air devient tout à fait insensible. M. Magnus donne à l'air une influence cent fois supérieure à celle qu'il devait avoir, et l'effet de la vapeur d'eau est rendu pratiquement inappréciable.

».... L'examen de mes expériences m'a fait voir depuis longtemps que les substances qui à l'état liquide sont des absorbants énergiques de la chaleur rayonnante, le sont aussi à l'état de vapeur. Cette remarque m'a même fait entreprendre une série spéciale d'expériences, destinée à reconnaître si une quantité donnée d'une substance déter-

Digitized by Google

minée n'exercerait pas la même action absorbante à l'état liquide et à l'état de vapeur. Or on sait que l'eau est le liquide le plus athermane que M. Melloni ait examiné; ce serait pour moi une complète anomalie si la vapeur de ce liquide était aussi indifférente que les expériences de M. Magnus semblent l'indiquer.

» Mais j'ai parlé aussi de l'inconvénient d'exposer la pile au contact direct du gaz. L'épreuve que j'ai faite de cette disposition est encore assez instructive.

» Une ouverture carrée fut pratiquée dans un tube d'étain et une face de la pile introduite et mastiquée dans cette ouverture. Le tube fut fermé aux extrémités et mis en rapport avec une machine pneumatique. Le vide étant fait et l'aiguille du galvanomètre se trouvant en équilibre au zéro, on laissa rentrer l'air. Le mouvement de l'air en se détruisant donna naissance à de la chaleur, et cette chaleur en se communiquant à la pile développa un courant suffisant pour chasser les aiguilles du galvanomètre contre les obstacles fixes placés à 90° du zéro. Je suis persuadé qu'on aurait pu ainsi faire parcourir aux aiguilles un arc de 500°. Quand, au contraire, le tube était d'abord plein d'air, deux ou trois coups de piston étaient suffisants pour chasser l'aiguille contre les obstacles fixes, la déviation étant due cette fois au refroidissement de la face de la pile intérieure au tube. Les phénomènes que produit ainsi l'air lorsqu'il pénètre dans un réservoir vide ou lorsqu'il est raréfié par le jeu d'une machine pneumatique, m'ont permis de résoudre un problème dont l'énoncé a quelque chose de paradoxal, celui qui consiste à déterminer le pouvoir rayonnant et le pouvoir absorbant d'un corps gazeux sans faire usage d'aucune source de chaleur extérieure au gaz lui-même. La pile de M. Magnus était exposée à une action semblable à celle que je viens de décrire, bien qu'à ma connaissance il n'en parle jamais. Il m'aurait été impossible d'exécuter mes expériences avec une pile placée dans de telles circon-

Digitized by Google

stances ; car lorsque l'instrument avait été échauffé ou refroidi par l'action mécanique qui vient d'être décrite, il fallait quelquefois des heures pour que l'aiguille revînt au zéro. Je puis ajouter qu'en faisant porter à mes aiguilles de petits morceaux de papier, j'ai pu rendre ces expériences sensibles au nombreux auditoire de l'Institution royale.

» A la suite des expériences que je viens de décrire, M. Magnus a exécuté deux autres séries de déterminations avec un tube de verre de 1 mètre de longueur, fermé à ses extrémités par des plaques de verre. Sa source de chaleur était dans ce cas une puissante lampe d'Argand, dont les rayons étaient rassemblés par un miroir parabolique placé derrière. Dans une série d'expériences le tube était garni intérieurement de papier noirci, dans l'autre cette garniture était enlevée, et l'effet de la radiation directe était alors augmenté par les réflexions opérées sur les parois du tube. Avec le tube noirci, M. Magnus a obtenu des résultats conformes à ceux de M. Franz, qui attribue une absorption de 3 pour 100 à une colonne d'air de longueur à peu près égale à la colonne employée par M. Magnus.

» La différence entre ce résultat et l'absorption de 11 pour 100 qu'avait donnée le premier appareil de M. Magnus, pourrait sembler naturellement expliquée par la composition différente des radiations calorifiques étudiées dans les deux cas. Mais dans les expériences où la garniture de papier noir a été enlevée et où la même lampe a servi de source de chaleur, M. Magnus a observé avec l'air et l'oxygène une absorption de 14,75 pour 100 et avec l'hydrogène une absorption de 16,23 pour 100. Il attribue cette grande différence à un changement de propriétés que la chaleur aurait subi dans l'intérieur du tube et qui l'aurait rendue plus disposée à l'absorption. J'ai essayé d'obtenir ce résultat avec un tube de verre à peu près aussi long que celui de M. Magnus, mais il m'a été impossible d'y parvenir. Dans son tube, l'absorption de l'air et de l'oxygène est 140 fois et

Digitized by Google

l'absorption de l'hydrogène 160 fois plus forte que dans le mien.

» D'où viennent ces différences? Elles doivent évidemment être rapportées à une cause analogue à celle qui a rendu compte des premières différences; je ne connais même pas d'exemple plus instructif d'une faute unique faisant sentir son influence dans toute une longue série d'expériences faites avec soin, et expliquant complétement toutes les anomalies observées. M. Magnus ferme son tube avec des plaques de verre de 4 millimètres d'épaisseur. Or Melloni a montré que 61 pour 100 des rayons émis par une lampe de Locatelli sont absorbés par une plaque de verre de $2^{mm},6$ d'épaisseur. Il est donc presque certain que $\frac{70}{100}$ de la chaleur émise par la lampe de M. Magnus se sont arrêtés dans la première plaque de verre (1). Une beaucoup moindre proportion de la chaleur incidente devait être absorbée par la seconde plaque, mais cette absorption plus faible était cependant plus importante que la première, parce qu'elle créait dans la plaque une source secondaire de chaleur d'autant plus efficace qu'elle était plus voisine de la pile.

» Ainsi, avec le tube noirci intérieurement, on avait trois sources de chaleur agissant directement ou indirectement sur la pile, la lampe et les deux plaques de verre. En réalité cependant ces sources se réduisaient à *deux*. Car le verre étant opaque pour la radiation du verre, la chaleur rayonnée par la première plaque ne servait qu'à élever la température de la seconde, auprès de laquelle était placée la pile thermo-électrique. Quand on faisait arriver dans ce tube

(1) La radiation d'une lampe d'Argand est absorbée par une lame de verre dans une proportion notablement moindre que la radiation d'une lampe de Locatelli, parce qu'en traversant la cheminée de verre elle se dépouille de la plus grande partie des rayons les plus absorbables par cette substance. Le nombre $\frac{70}{100}$ dont parle M. Tyndall est donc probablement trop fort, mais cette circonstance n'affecte pas l'exactitude de son raisonnement. (V.)

Digitized by Google

de l'air à la température ordinaire, il devait se produire un effet tout semblable à celui qui avait lieu dans le premier appareil de M. Magnus : les plaques de verre devaient se refroidir, et ce refroidissement devait être plus grand avec l'hydrogène qu'avec l'air; de là les effets observés par M. Magnus.

» Les mêmes considérations appliquées au tube dans son état naturel expliquent parfaitement le singulier résultat auquel il a donné lieu. En théorie il est extrêmement difficile, sinon impossible, de concevoir le changement de propriétés dont il a été question plus haut. Mais il ne semble pas qu'il y ait lieu de recourir à cette hypothèse d'un changement de propriétés. M. Magnus trouve lui-même que la quantité de chaleur transmise à travers son tube laissé dans l'état naturel est 26 fois plus grande que la quantité de chaleur transmise à travers le tube noirci. Ainsi, lorsque l'intérieur du tube n'est pas garni de papier noir, le flux de chaleur envoyé par la plaque chaude voisine de la lampe à l'autre plaque, et le flux de chaleur envoyé directement par la lampe elle-même, sont beaucoup plus considérables que lorsque le tube est intérieurement revêtu de sa garniture. La plaque voisine de la pile s'échauffe donc plus fortement, et comme son refroidissement est à peu près proportionnel à la différence entre sa température et la température de l'air, la soustraction de chaleur doit être plus considérable quand le tube est à l'état naturel. Telle est l'explication que je proposerais, sauf correction, pour rendre compte du résultat extraordinaire observé par M. Magnus. Ce n'est pas, dans mon opinion, un effet d'absorption, mais un effet du pouvoir refroidissant de l'air.

» Il est à peine nécessaire de dire qu'on peut faire sur les expériences de M. Franz des remarques toutes semblables. M. Franz, si je ne me trompe, n'a jamais observé le pouvoir absorbant; tous ses effets sont uniquement dus au refroidissement par contact. Son erreur est cause qu'avec

Digitized by Google

un tube de 45 centimètres il obtient les mêmes effets qu'avec un tube de 90. Il place l'acide carbonique à côté de l'air et attribue à la vapeur de brome un plus grand pouvoir absorbant qu'à l'acide nitreux, tandis que le pouvoir absorbant du gaz composé est de beaucoup supérieur à celui de la vapeur simple. La chaleur rendue latente par l'évaporation du brome augmentait l'effet qu'il mesurait réellement. En somme, tout le désaccord qui existe entre les physiciens allemands et moi est strictement explicable par l'influence d'une cause d'erreur que l'usage des plaques de sel gemme m'a dès le premier moment permis d'éviter. »

Note sur les effets du rayonnement nocturne au-dessus des grandes surfaces d'eau; par M. Marcet (1).

On sait que le rayonnement nocturne a pour conséquence une distribution des températures dans les couches inférieures de l'atmosphère qui est en quelque sorte l'inverse de la distribution qui s'observe durant le jour. La température est croissante à partir du sol jusqu'à une hauteur qu'on n'a pu exactement déterminer, mais qui est très-probablement supérieure à 40 et même à 50 mètres dans la généralité des cas. Ce phénomène intéressant, observé pour la première fois par Pictet et Six, a été vérifié en 1837 par M. Marcet et tout récemment par M. Charles Martins (2). La publication de M. Martins a ramené l'attention de M. Marcet sur la question et l'a déterminé à étudier la distribution nocturne des températures au-dessus du lac de Genève. Voici en quels termes il rend compte des observations qu'il a exécutées durant le mois d'octobre 1861 :

« Qu'il me soit d'abord permis de remarquer que l'expé-

---

(1) *Bibliothèque universelle de Genève*, cahier de novembre 1861.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LIV, p. 1271.

Digitized by Google

rience seule pouvait décider jusqu'à quel point l'eau, par son rayonnement, était capable de produire tout ou partie des effets de température dus au rayonnement nocturne du sol. L'eau, en effet, est un corps dont le pouvoir émissif est considérable. Leslie, dans ses recherches sur la chaleur, l'a trouvé égal à celui du noir de fumée et supérieur à celui du papier; or on sait jusqu'à quel point le papier, exposé au rayonnement nocturne, se couvre promptement de rosée. Ce n'est donc pas parce que l'eau ne rayonne pas suffisamment, qu'on en pourrait conclure *à priori* que le phénomène de l'accroissement nocturne de température ne doit pas se vérifier au-dessus d'une nappe liquide comme au-dessus du sol : ce serait par une raison toute différente. En effet, il ne faut pas perdre de vue que les molécules des liquides étant essentiellement mobiles, leurs couches sont sujettes à des déplacements constants par suite du plus petit changement de température. Il en résulte que dès que la surface de l'eau aura commencé à se refroidir par suite du rayonnement nocturne, cette surface deviendra plus dense que la couche d'eau immédiatement au-dessous d'elle : par conséquent, elle s'enfoncera et sera remplacée par la couche suivante; celle-ci se refroidissant bientôt à son tour, fera place à une troisième couche, et ainsi de suite, successivement de couche en couche. Dans ces circonstances, il est aisé de comprendre que l'action du rayonnement nocturne tendant à produire un abaissement de température, d'abord sur la surface de l'eau, puis sur la couche d'air immédiatement au-dessus d'elle, doit devenir sinon nulle, au moins beaucoup moins sensible que sur terre. C'est, en effet, à ce résultat que m'ont conduit les expériences dont je vais rendre compte.

» J'ai échelonné, autour d'une perche haute de 5 mètres, trois thermomètres à mercure semblables, placés à l'extrémité de liteaux disposés horizontalement, et assez longs pour dépasser de plusieurs décimètres le bord du bateau

Digitized by Google

dans lequel je comptais m'établir, afin de prévenir toute influence du voisinage de celui-ci. L'un de ces thermomètres était placé de manière à se trouver à $0^m,07$ au-dessus de l'eau, le second à 2 mètres, et le troisième à 5 mètres. Trois séries d'observations ont été faites en plein lac, à environ 600 mètres du bord, pendant deux soirées parfaitement calmes et sereines. Commencées au moment du coucher du soleil, elles ont été prolongées jusqu'à environ trois quarts d'heure après.

» Voici les résultats des observations de chaque soirée :

Soirée du 26 octobre.

Moyenne de trois séries d'observations faites de quart d'heure en quart d'heure.

Température de l'air à $0^m,07$ au-dessus de l'eau . . .	11°,65
» à 2 mètres au-dessus.	11°,62
» à 5 mètres	11°,80
Température de l'eau à la surface du lac.	12°

Soirée du 28 octobre.

Température de l'air à $0^m,07$ au-dessus de l'eau . . .	11°,35
» à 2 mètres au-dessus.	11°,29
» à 5 mètres.	11°,32
Température de l'eau à la surface du lac (1).	12°,75

» Les différences minimes remarquées ci-dessus entre la température des couches d'air à mesure qu'on s'élève au-dessus de l'eau, différences qui ne dépassent pas quelques centièmes de degré et n'ont d'ailleurs rien de régulier dans

(1) J'attribue cette température de l'eau, notablement supérieure à celle de l'avant-veille, à ce qu'il avait régné pendant le jour une légère brise du nord-est qui était tombée avec le soleil. Or l'eau du lac, dans le voisinage de Genève, est presque toujours plus chaude par le vent du nord-est que par tout autre, probablement parce que ce vent, par sa direction, entraîne du côté de Genève la surface du grand lac réchauffée par le chaleur du soleil.

Digitized by Google

leur marche, sont sans doute dues à des circonstances accidentelles dont il est difficile de se garantir complétement dans des expériences de cette nature.

» Voici maintenant la moyenne de trois observations comparatives, faites au même moment au centre d'une prairie éloignée de 700 mètres du lac :

Température du sol	6°,98
» de l'air à 0m,07 au-dessus du sol.....	8°.
» à 2 mètres au-dessus.....	9°,10
» à 5 mètres	9°,65

» Enfin, une observation faite simultanément sur le gravier au bord du lac tend à montrer que déjà le voisinage immédiat de l'eau n'est pas sans influence sur le résultat obtenu. En effet, on a trouvé :

Température du sol.....	9°,90
» de la couche d'air à 0m,07 au-dessus..	10°,40.
» à 2 mètres au-dessus.	10°,48
» à 5 mètres.....	10°,55

» Il est permis de tirer de cet ensemble d'observations les conclusions suivantes :

» 1° Le phénomène d'accroissement nocturne de température dans les couches inférieures de l'atmosphère qu'on remarque presque constamment par un temps serein à mesure qu'on s'élève au-dessus du sol, ne se manifeste pas d'une manière sensible au-dessus de surfaces d'eau d'une étendue un peu considérable.

» 2° Le voisinage immédiat d'une grande surface d'eau suffit à lui seul pour détruire en grande partie l'effet du rayonnement terrestre, et pour amoindrir ainsi notablement les différences qu'on remarque ailleurs entre la température des couches d'air successives, à mesure qu'on s'élève au-dessus du sol.

Digitized by Google

» 3° On ne peut manquer d'être frappé de la différence considérable qui se fait remarquer au moment du coucher du soleil (différence qui s'élève en moyenne de 2 à 3°) entre la température de l'air à quelques mètres au-dessus du sol et sa température à la même hauteur au-dessus d'une large nappe d'eau. »

Digitized by Google

RECHERCHES SUR LES DÉRIVÉS PYROGÉNÉS DE L'ACIDE CITRIQUE;

PAR M. AUGUSTE CAHOURS.

Peu de temps après la publication des travaux si remarquables de M. Dumas sur les acides conjugués, c'est-à-dire il y a quinze ans environ, j'entrepris de mon côté, dans son laboratoire, des recherches sur ces composés, et plus particulièrement sur l'acide citrique et les dérivés auxquels il donne naissance par la distillation.

Partant du dédoublement curieux des acides malique, tartrique, citrique, etc., en acides oxalique et acétique sous l'influence des alcalis signalé par M. Gay-Lussac, je me proposai d'examiner l'action du brome sur les sels alcalins formés par l'acide citrique et ses dérivés pyrogénés. L'acétate de potasse n'éprouvant pas d'altération de la part du brome, tandis que les oxalates alcalins sont vivement attaqués par cet agent avec formation de bromure et dégagement d'acide carbonique, j'espérais démontrer à l'aide de cette substance l'existence du groupe acétique dans la molécule de l'acide citrique. Dans l'espoir donc de jeter quelque lumière sur la constitution de ces composés, je fis agir progressivement le brome sur des dissolutions aqueuses de citrate, d'aconitate, d'itaconate et de citraconate de potasse. Je constatai dans ces diverses réactions le dégagement d'une abondante quantité d'acide carbonique et la formation de produits, tantôt neutres, tantôt acides, dont la génération s'explique avec facilité par l'élimination d'un certain nombre d'équivalents de carbone sous forme d'acide carbonique et la substitution du brome à l'hydrogène en proportions équivalentes dans les composés plus simples qui résultent du dédoublement de l'acide citrique ou de ses dérivés pyrogénés; c'est ce dont il est facile de se rendre

Digitized by Google

compte au moyen des équations suivantes :

$$\underbrace{C^{12}H^8O^{14}}_{\text{Acide citrique.}} + 2HO + 14Br = 6CO^2 + 9HBr + \underbrace{C^6H^5Br^5O^4}_{\text{Bromoxaforme.}},$$

le bromoforme dont on observe la production dans cette réaction, paraissant provenir d'une action secondaire résultant de l'action de l'alcali sur le bromoxaforme

$$\underbrace{C^{10}H^6O^8}_{\text{Acide citraconique.}} + 2Br = 2CO^2 + \underbrace{C^8H^6Br^2O^4}_{\text{Acide bromotriconique.}}.$$

J'avais abandonné ces recherches depuis de longues années, lorsque je lus dans le cahier de novembre 1861 des *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXIII, p. 366, l'extrait d'un travail fort intéressant de M. Kekulé concernant l'action du brome sur les dérivés pyrogénés de l'acide malique. Le savant professeur de Gand établit dans ce Mémoire que les acides maléique et paramaléique fixent directement 2 molécules de brome, engendrant deux composés parfaitement identiques au point de vue de la composition dont l'un n'est autre que l'acide succinique dibromé, qu'on obtient, comme on sait, en faisant agir dans des tubes scellés à la lampe, à la température de 140°, un mélange d'eau, d'acide succinique et de brome, ces deux derniers étant employés dans les rapports de 1 à 4 équivalents, tandis que l'autre est simplement isomérique. Il constata pareillement la transformation des acides pyromaliques en acide succinique normal par la fixation directe de 2 molécules d'hydrogène, opérée sous l'influence de l'amalgame de sodium. Ce résultat fort curieux et tout à fait inattendu d'une fixation directe de brome et d'hydrogène me suggéra la pensée de reprendre l'étude des dérivés pyrogénés de l'acide citrique et de rechercher si ces corps, qui ne diffèrent que par C^2H^2 des dérivés pyrogénés de l'acide malique, seraient bien en réalité les homologues de ces derniers. Dans le cas où l'expérience viendrait à réaliser ces prévisions, les acides bromés ainsi formés devaient reproduire sous l'influence de la

Digitized by Google

potasse ou de l'oxyde d'argent un homologue de l'acide tartrique qu'il était fort intéressant d'étudier comparativement à ce dernier, car personne n'ignore l'extrême importance que ce produit présente au point de vue des propriétés optiques depuis les belles observations de M. Pasteur.

Guidé par cette idée, je me mis aussitôt à l'œuvre avec une liberté d'esprit d'autant plus grande, que, dans le Mémoire que je viens de rapporter, le professeur de Gand n'annonce nullement l'intention d'étendre ses expériences aux dérivés pyrogénés de l'acide citrique.

En déclarant de nouveau que la priorité de la découverte des acides bromopyrocitriques appartient à M. Kekulé, qu'il me soit permis de rapporter ici mes expériences, qui confirment pleinement les siennes; après quoi, je ferai connaître le résultat de mes études sur ces produits qui se trouvent en contradiction sur plusieurs points avec ses assertions.

Introduit-on dans des matras d'essai de l'acide citraconique avec environ la moitié de son poids d'eau, puis du brome, les proportions de ces corps en poids correspondant à 2 équivalents de ce dernier pour 1 équivalent de l'acide organique, on voit bientôt la couleur du brome s'affaiblir par l'échauffement du mélange au bain-marie, puis disparaître d'une manière complète si l'on a soin d'éviter l'emploi d'un léger excès de ce corps. Dans cette réaction, on n'observe pas la formation de la plus légère trace d'acide bromhydrique, la molécule d'acide citraconique a fixé simplement 2 équivalents de brome comme la molécule de l'acide maléique. La liqueur incolore, renfermée dans les matras, étant soumise à l'évaporation, laisse déposer des cristaux que l'alcool et l'éther dissolvent facilement. L'évaporation spontanée de la dissolution du produit dans ce dernier véhicule, lorsqu'elle s'opère lentement, fournit des cristaux nets qui n'éprouvent aucune altération au contact de l'air.

Digitized by Google

Les acides itaconique et citraconique, traités ainsi par le brome, donnent naissance à des produits qui présentent la ressemblance la plus parfaite. L'analyse, ainsi que nous allons le démontrer, leur assigne une composition identique.

L'acide itaconique dibromé cristallise sous la forme de petites lames qui se réunissent en agglomération, rarement il se sépare en cristaux isolés.

Une douce chaleur détermine la fusion de ces cristaux, qui se résolvent en un liquide incolore ou faiblement jaunâtre. Lorsqu'on le maintient pendant quelque temps à la température ordinaire, il demeure quelquefois liquide pendant plusieurs heures et ne reprend que très-lentement l'état solide. Il se présente alors sous la forme d'une masse dure, composée de cristaux entre-croisés.

L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent facilement et l'abandonnent sous la forme de cristaux réunis en faisceaux par une évaporation lente.

Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},517$ d'un premier échantillon m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,100 d'eau et 0,388 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},500$ du même produit m'ont donné 0,648 de bromure d'argent.

III. $0^{gr},583$ d'un second échantillon m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,114 d'eau et 0,439 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},543$ de ce même échantillon m'ont donné 0,706 de bromure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.....	20,46	»	20,53	»
Hydrogène.....	2,14	»	2,17	»
Brome.....	»	55,14	»	55,32
Oxygène.....	»	»	»	»

Digitized by Google

	Théorie.	
C^{10}.....	60	20,69
H^6.....	6	2,07
Br^2.....	160	55,17
O^8.....	64	22,07

L'acide citraconique dibromé se présente sous la forme de petits cristaux qui se groupent en mamelons. Ceux-ci fondent par l'application d'une douce chaleur et présentent des résultats semblables à ceux que nous avons signalés relativement à l'acide itaconique dibromé.

Les cristaux de cet acide sont plus solubles que ceux de l'acide itaconique dibromé; comme eux ils se dissolvent très-bien dans l'alcool et dans l'éther. Ce dernier véhicule l'abandonne par l'évaporation spontanée sous la forme de petits prismes aplatis qui tendent à se réunir pour former des agglomérations.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},548$ d'un premier échantillon m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,105 d'eau et 0,409 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},532$ du même produit m'ont donné 0,691 de bromure d'argent.

III. $0^{gr},492$ d'un second échantillon m'ont donné 0,095 d'eau et 0,371 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},555$ du même produit m'ont donné 0,720 de bromure d'argent.

V. $0^{gr},419$ d'un troisième échantillon m'ont donné 0,543 de bromure d'argent.

VI. $0^{gr},394$ du même produit m'ont donné 0,512 de bromure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Carbone...	20,36	»	20,57	»	»	»
Hydrogène.	2,12	»	2,14	»	»	»
Brome.....	»	55,26	»	55,18	55,12	55,28
Oxygène...	»	»	»	»	»	»

Digitized by Google

		Théorie.
C^{10}.....	60	20,69
H^6.....	6	2,07
Br^2.....	160	55,17
O^8.....	64	22,07
	290	100,00

Ces résultats, auxquels j'étais parvenu sans avoir connaissance du travail de M. Kekulé, confirment pleinement ceux du savant professeur de Gand. Les dérivés pyrogénés de l'acide citrique se comportent donc, à l'égard du brome, de la même manière que les dérivés pyrogénés de l'acide malique; il en est de même en ce qui concerne l'action de l'hydrogène, les acides itaconique et citraconique fixant directement 2 molécules de ce corps, ainsi que l'a reconnu M. Kekulé, pour se transformer en un composé qui, suivant ce chimiste, présente toutes les propriétés de l'acide pyrotartrique normal, obtenu par la distillation de la crème de tartre. Ainsi, relativement aux formules, il existerait une homologie parfaite entre les acides pyromalique et pyrocitrique.

Les acides pyromalique et pyrocitrique, en fixant 2 équivalents d'hydrogène, engendreraient donc les acides succinique et pyrotartrique normaux, tandis qu'en s'assimilant 2 équivalents de brome ils donneraient naissance aux acides succinique et pyrotartrique dibromés. Mais cette homologie, que nous observons entre les formules, existe-t-elle en réalité relativement aux fonctions chimiques de ces composés?

Examinons-nous comparativement les acides benzoïque, toluique, cuminique, qui forment les termes successifs d'une série homologue, nous voyons ces composés se résoudre sous l'influence des réactifs en une série de produits qui présentent la plus exacte ressemblance.

Ainsi, soumet-on ces acides à l'action simultanée de la chaleur et des alcalis, ils se scindent en un carbonate alca-

Digitized by Google

lin qui reste dans le vase distillatoire, tandis qu'on recueille dans un récipient refroidi des carbures d'hydrogène, benzène, toluène, cumène, qui présentent entre eux une homologie tout aussi parfaite que celle qu'on observe entre les acides d'où ils dérivent.

Les acides benzoïque, toluique, cuminique amidés, qui ne diffèrent des acides normaux que par la substitution de 1 équivalent de AzH^2 à 1 équivalent d'hydrogène, étant placés dans les mêmes circonstances que les précédents, se résolvent en benzène, toluène, cumène amidés, qui ne sont autres que les alcaloïdes connus sous les noms d'*aniline*, de *toluidine*, de *cumidine*, qu'on peut considérer comme les carbures précédents, dans lesquels 1 équivalent d'hydrogène se trouverait remplacé par AzH^2.

Les acides acétique, propionique, butyrique, etc., qui dérivent par oxydation d'une série d'alcools homologues et qui forment l'une des séries homologues les plus intéressantes que l'on connaisse, sont-ils soumis à l'action du chlore, donnent un premier dérivé par substitution qu'on désigne sous les noms d'*acides acétique, propionique, butyrique, etc., monochlorés*. Ces composés, qui présentent entre eux les analogies les plus étroites, se dédoublent rapidement sous l'influence des alcalis ou de l'oxyde d'argent en acides glycollique, lactique, etc., tandis que l'ammoniaque les convertit en acides amidés, qui ne sont autres que le glycocolle, l'alanine. Ces composés forment donc une série de dérivés dont les termes présentent entre eux l'homologie qu'on observe entre les acides normaux eux-mêmes.

Si nous poursuivions cette voie, nous pourrions citer sans profit une foule de cas entièrement semblables à ceux que nous venons de rappeler et qui nous conduiraient absolument aux mêmes conclusions.

N'est-il donc pas bien évident que deux composés acides, basiques ou neutres, qui ne diffèrent l'un de l'autre que par C^2H^2, ne doivent être considérés comme deux termes

Digitized by Google

consécutifs d'une série homologue qu'à la condition de fournir, dans des circonstances identiques, des dérivés appartenant à leur tour à une série homologue, sans quoi cette homologie ne saurait être considérée comme existant de fait. Toute différence dans les réactions, les circonstances de l'expérience étant les mêmes, n'implique-t-elle pas nécessairement des différences plus ou moins profondes dans la constitution des produits qu'on aurait été conduit tout d'abord à regarder comme homologues avant de les avoir soumis à un examen plus attentif? Or c'est précisément ce qui résulte de l'étude soigneuse et comparative des produits qui prennent naissance dans le contact du brome avec les acides pyromaliques d'une part et les acides pyrocitriques d'une autre.

Lorsqu'on fait agir le brome sur les acides pyromaliques, on obtient, suivant M. Kekulé, des produits qui présentent l'identité la plus complète avec l'acide dibromosuccinique et qui se comportent, sous l'influence des réactifs, identiquement comme ce dernier. Ces expériences fort curieuses, en établissant un lien des plus étroits entre l'acide malique et l'acide succinique, ce qu'on savait déjà par des expériences antérieures, démontrent qu'il existe entre l'acide maléique et l'acide succinique des relations analogues à celles qu'on observe entre une aldéhyde et l'alcool qui lui correspond.

Les acides pyrocitriques se comportent à l'égard du brome, ainsi que nous venons de le voir, de la même manière que les acides pyromaliques : il y a de part et d'autre fixation directe de ce métalloïde avec formation de produits qui présentent l'homologie de formules la plus parfaite. Or si les acides dibromopyromalique et dibromopyrocitrique sont véritablement homologues, à la manière des acides acétique, propionique, butyrique monobromés, ils devront se dédoubler en des produits homologues lorsque nous les mettrons en présence des mêmes réactifs, dans des circonstances parfaitement identiques.

Digitized by Google

Les expériences de M. Kékulé nous apprennent que, sous l'influence des alcalis, l'acide dibromopyromalique élimine tantôt la moitié, tantôt la totalité de son brome sous forme d'acide bromhydrique, pour donner naissance à des réactions parfaitement distinctes. C'est ainsi qu'on voit se former, dans le premier cas, de l'acide bromhydrique et de l'acide monobromomaléique, tandis que dans le second il se produit de l'acide bromhydrique et de l'acide monobromomalique. De plus, remplace-t-on l'alcali par de l'oxyde d'argent, on donne naissance à de l'acide tartrique avec élimination de la totalité du brome et fixation de $2HO^2$. C'est ce qui ressort, du reste, de l'inspection des trois équations suivantes :

$$\underbrace{C^8H^4Br^2O^8}_{\text{Acide dibromopyromalique.}} = HBr + \underbrace{C^8H^3BrO^8}_{\text{Acide monobromomaléique.}}$$

$$\underbrace{C^8H^4Br^2O^8}_{\text{Acide dibromopyromalique.}} + 2HO = HBr + \underbrace{C^8H^5BrO^{10}}_{\text{Acide monobromomalique.}}$$

et

$$\underbrace{C^8H^4Br^2O^8}_{\text{Acide dibromopyromalique.}} + 4HO = 2HBr + \underbrace{C^8H^6O^{12}}_{\text{Acide tartrique.}}$$

Or les acides pyrocitriques dibromés se comportent à l'égard d'une lessive alcaline bouillante d'une manière bien différente, ainsi que l'établissent les expériences suivantes :

Lorsqu'on fait bouillir pendant quelques minutes l'acide dibromocitraconique avec une lessive étendue de potasse, employée seulement en proportion suffisante pour en opérer la saturation, puis qu'on ajoute à la liqueur un léger excès d'un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique), il se sépare une substance huileuse, qui tantôt demeure liquide et tantôt se solidifie presque entièrement au bout de quelques heures. La formation du produit liquide ou

Digitized by Google

solide dépend de la durée plus ou moins longue de l'ébullition et surtout de l'état de pureté de l'acide, le composé liquide se formant de préférence lorsqu'on fait usage d'un acide impur contenant un excès de brome, l'acide solide se produisant presque exclusivement dans le cas où l'acide dibromocitraconique a été purifié par plusieurs cristallisations.

L'acide liquide, identique à celui qui prend naissance dans l'action réciproque du brome et du citraconate de potasse, mais qui se forme toutefois en proportion beaucoup plus faible que dans ce dernier cas, possède la composition de l'acide dibromobutyrique, ainsi que le démontrent les analyses suivantes :

I. $0^{gr},571$ de matière m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,122 d'eau et 0,411 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},520$ du même produit m'ont donné 0,116 d'eau et 0,373 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},412$ du même produit m'ont donné 0,628 de bromure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone.....	19,63	19,53	»	C^8...	48	19,51
Hydrogène...	2,37	2,47	»	H^6...	6	2,44
Brome.....	»	»	64,86	Br^2..	160	65,04
Oxygène.....	»		»	O^4...	32	13,01
					246	100,00

La composition de ce produit est identique à celle de l'acide dibromobutyrique, dont il possède sensiblement le point d'ébullition, et comme, en outre, sa dissolution se convertit en acide butyrique normal sous l'influence de l'amalgame de sodium, on serait tenté d'en conclure que ces deux produits ne forment qu'une seule et même substance. Cette conclusion, que j'avais adoptée tout d'abord,

Digitized by Google

est cependant loin d'être vraie, ainsi que l'établissent les expériences suivantes :

Neutralise-t-on en effet cet acide avec une dissolution étendue de potasse ou de soude, et maintient-on la liqueur en ébullition pendant quelques minutes, il est facile de s'assurer qu'un dédoublement s'est opéré. J'ai constaté que dans cette circonstance la moitié du brome se trouvait éliminée sous forme de bromure alcalin, tandis que l'autre entrait dans la composition d'un acide qu'on peut mettre en liberté par l'addition d'un acide minéral. Celui-ci se sépare alors sous la forme de longues aiguilles, à mesure que la liqueur se refroidit.

Ce produit étant très-soluble dans l'éther, peut être séparé tout entier de la liqueur brute précédente. Il suffit pour cela de l'agiter avec ce liquide, de séparer à l'aide d'une pipette la dissolution éthérée, dès que par le repos il s'est formé deux couches distinctes, et de soumettre enfin cette dernière à l'évaporation. Il se sépare alors de ce véhicule sous la forme d'aiguilles transparentes.

Une dissolution aqueuse bouillante la laisse déposer par un refroidissement gradué sous la forme de prismes minces et déliés, qui présentent quelque ressemblance avec la caféine.

Il fond à la température d'environ 60°. Chauffé plus fortement, il se sublime et bout régulièrement à la température de 228 à 230°. Il éprouve toutefois une très-légère décomposition, car on observe la production d'une petite quantité de gaz bromhydrique en même temps que la cornue renferme un résidu de charbon à peine sensible.

Il forme avec les alcalis, les terres et même l'oxyde d'argent des sels solubles, surtout à chaud, qui se déposent sous forme de cristaux par le refroidissement. Sa dissolution alcoolique s'éthérifie facilement lorsqu'on la fait traverser pendant quelque temps par un courant de gaz chlorhydrique, en ayant soin de la maintenir chaude. Il en est de même avec l'esprit-de-bois.

Digitized by Google

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},553$ de matière m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,153 d'eau et 0,584 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},438$ du même produit m'ont donné 0,500 de bromure d'argent.

III. $0^{gr},600$ d'un second échantillon m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,169 d'eau et 0,636 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},421$ du même produit m'ont donné 0,481 de bromure d'argent.

V. $0^{gr},536$ du même produit m'ont donné 0,611 de bromure d'argent.

VI. $0^{gr},472$ d'un troisième échantillon m'ont donné 0,537 de bromure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Carbone...	28,79	»	28,90	»	»	»
Hydrogène.	3,07	»	3,13	»	»	»
Brome.....	»	48,57	»	48,62	48,50	48,41
Oxygène...	»	»	»	»	»	»

et s'accordent avec la formule

$$C^8H^5BrO^4.$$

En effet, on a :

C^8.....	48	29,09
H^5.....	5	3,03
Br.....	80	48,48
O^4.....	32	19,40
	165	100,00

La formation très-simple de ce produit s'explique au moyen de l'équation

$$C^8H^6Br^2O^4 = HBr + C^8H^5BrO^4.$$

Il existerait donc entre l'acide liquide et l'acide cristallisable une relation toute semblable à celle qu'on observe entre l'hydrocarbure de brome et le bromure d'aldéhydène. La constitution de l'acide huileux est donc bien différente de celle de l'acide dibromobutyrique qui, sous l'influence

Digitized by Google

simultanée de la chaleur et de l'eau, perd 2 équivalents de brome sous forme d'acide bromhydrique et gagne 2 équivalents du résidu HO^2 pour donner le produit

$$C^8H^4O^6.$$

L'acide cristallisable dont nous venons de signaler la formation peut être considéré comme le premier dérivé bromé d'un acide homologue des acides allylique et angélique, entre lesquels il vient se placer. Peut-être est-ce l'acide crotonique ou simplement un isomère de ce dernier. Dans tous les cas, nous pouvons le désigner provisoirement sous le nom d'*acide crotonique monobromé* ou *monobromocrotonique*.

Le monobromocrotonate de chaux présente l'aspect de mamelons formés de petites aiguilles. Il se dissout assez facilement dans l'eau, surtout à chaud.

1^{gr},000 de ce produit m'ont donné 0,311 de sulfate de chaux, soit 10,92 de calcium. Le calcul donne 10,87.

En effet, on a :

C^8	48	26,08
H^4	4	2,17
Ca	20	10,87
Br	80	43,47
O^4	32	17,41
	184	100,00

Le monobromocrotonate d'argent se dissout assez facilement dans l'eau bouillante et s'en sépare par le refroidissement sous la forme de petites aiguilles courtes.

0^{gr},618 de ce produit m'ont donné 0,327 de chlorure d'argent, soit 39,81 d'argent. Le calcul donne 39,70.

En effet, on a :

C^8	48	17,94
H^4	4	1,47
Ag	108	39,70
Br	80	29,40
O^4	32	11,49
	272	100,00

Digitized by Google

Le monobromocrotonate d'éthyle s'obtient en faisant passer pendant vingt minutes à une demi-heure environ un courant rapide de gaz chlorhydrique dans une dissolution alcoolique concentrée de l'acide qu'on maintient à une température voisine de l'ébullition, soit au moyen de quelques charbons, soit à l'aide du bain-marie. De l'eau ajoutée à ce liquide détermine la séparation d'une huile pesante qu'on purifie par des lavages avec une dissolution de carbonate de soude, puis avec de l'eau pure. On fait digérer ensuite pendant plusieurs heures le produit lavé sur des fragments de chlorure de calcium anhydre, après quoi l'on procède à une rectification.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique, qui bout vers 192 à 193°.

I. $0^{gr},579$ de ce produit m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,246 d'eau et 0,797 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},535$ de matière m'ont donné 0,520 de bromure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.....	37,19	»	C^{12}.....	72	37,30
Hydrogène.....	4,71	»	H^{9}.....	9	4,66
Brome.....	»	41,34	Br.....	80	41,45
Oxygène.....	»	»	O^{4}.....	32	16,59
				193	100,00

Le brome ne paraît exercer à froid aucune action sur l'acide monobromocrotonique ; mais renferme-t-on ces corps (employés dans les rapports de 2 à 1 en équivalents) dans des tubes scellés à la lampe, qu'on maintient pendant plusieurs jours à 100° à l'aide du bain-marie, on voit la couleur du brome s'affaiblir graduellement et finir par disparaître d'une manière presque complète. Brise-t-on alors

Digitized by Google

la pointe effilée des tubes, on peut se convaincre qu'il ne s'est pas formé la plus légère trace d'acide bromhydrique, le brome n'a fait que s'ajouter à la matière organique.

Le contenu des tubes se dissout facilement dans l'éther et s'en sépare, par une évaporation lente, sous la forme d'une masse solide, formée de cristaux prismatiques enchevêtrés, de couleur jaune-rougeâtre. On comprime ensuite ce produit brut entre des doubles de papier buvard qui le débarrassent d'une petite quantité de matière huileuse. Un ou deux nouveaux traitements par l'éther fournissent enfin des cristaux complétement incolores. Ce sont de petits prismes fort durs, qui fondent à une basse température; une chaleur plus forte les volatilise en leur faisant subir une décomposition partielle; de l'acide bromhydrique se dégage, en effet, accompagné d'une petite quantité de vapeur de brome. Les vapeurs de cet acide exhalent une odeur irritante, comparable à celle de l'acide huileux qui se forme dans l'action réciproque du brome et des citraconates alcalins.

Ce composé se dissout facilement dans les solutions alcalines étendues et forme des sels cristallisables, mais il faut avoir soin d'en effectuer l'évaporation dans le vide, car, sous l'influence simultanée de la chaleur et des alcalis, il perd 1 équivalent de brome sous forme de bromure et l'on obtient un nouvel acide, qu'en raison de sa composition je désignerai sous le nom d'*acide crotonique dibromé*.

Soumis à l'analyse, le produit bromé dont je viens de décrire la préparation m'a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},630$ de matière m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,095 d'eau et 0,344 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},356$ du même produit m'ont donné 0,617 de bromure d'argent.

III. $0^{gr},469$ du même produit m'ont donné 0,813 de bromure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux

Digitized by Google

nombres suivants :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone.....	14,88	»	»	C^8...	48	14,77
Hydrogène...	1,67	»	»	H^5...	5	1,54
Brome.....	»	73,73	73,76	Br^2..	240	73,84
Oxygène.....	»	»	»	O^4...	32	9,85
					325	100,00

La formation de ce produit, dans les circonstances que nous venons de rappeler, est facile à comprendre.

En effet, on a

$$C^8H^5BrO^4 + Br^2 = C^8H^5Br^3O^4.$$

J'ai dit plus haut que cet acide se dédoublait, sous l'influence de la chaleur et d'une solution étendue de potasse ou de soude, en bromure alcalin et en un nouvel acide, avec élimination d'une certaine quantité de brome. Pour préparer ce dernier, on fait bouillir pendant cinq à six minutes l'acide précédent avec un léger excès d'une solution étendue de potasse caustique, après quoi l'on sursature la liqueur par de l'acide chlorhydrique. A mesure que la liqueur se refroidit, il se sépare un précipité cristallin qu'on jette sur un filtre et qu'on lave ensuite à l'eau distillée pour entraîner le chlorure de potassium. On reprend enfin ce dernier par l'alcool. L'évaporation lente de la dissolution alcoolique abandonne de longs cristaux soyeux qui peuvent acquérir plusieurs centimètres de longueur.

Ces cristaux fondent par l'application d'une douce chaleur et distillent à une température plus élevée sans éprouver d'altération sensible.

Le refroidissement lent d'une solution aqueuse saturée fournit de longues aiguilles minces à éclat soyeux, qui présentent avec la caféine une ressemblance bien plus grande encore que ceux de l'acide monobromé. L'éther dissout aussi facilement cet acide et donne de beaux cristaux par l'évaporation spontanée.

Digitized by Google

Ce produit, que je désignerai sous le nom d'*acide dibromocrotonique*, forme, avec la plupart des bases, des sels cristallisables et assez solubles dans l'eau bouillante, mais moins toutefois que ceux de l'acide monobromocrotonique. On peut également l'éthérifier en faisant passer un courant rapide de gaz chlorhydrique à travers sa solution dans l'alcool concentré qu'on maintient presque bouillante.

La combustion de cette substance, au moyen de l'oxyde de cuivre, m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},612$ de matière m'ont donné $0,101$ d'eau et $0,439$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},435$ du même produit m'ont donné $0,673$ de bromure d'argent.

III. $0^{gr},731$ d'un second échantillon m'ont donné $0,116$ d'eau et $0,529$ d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},352$ du même produit m'ont donné $0,544$ de bromure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.....	19,56	»	19,73	»
Hydrogène...	1,83	»	1,76	»
Brome.....	»	65,75	»	65,62
Oxygène.....	»	»	»	»

	Théorie.	
C^8.....	48	19,67
H^4.....	4	1,64
Br^2.....	160	65,67
O^4.....	32	13,12
	244	100,00

L'acide dibromocrotonique, pas plus que le composé monobromé, n'est attaqué par le brome à froid; mais chauffe-t-on ces deux corps (dans les rapports de 1 équi-

Digitized by Google

valent du premier pour 2 du second) dans des tubes scellés à la lampe à la température de 120 à 125°, on voit la teinte du brome s'affaiblir progressivement et disparaître enfin presque complétement. Brise-t-on la pointe des tubes, une trace seulement d'acide bromhydrique s'en échappe, ce qui prouve que, comme précédemment, il ne s'est produit aucun phénomène de substitution et que les corps mis en présence n'ont fait que s'unir.

Reprend-on le résidu solide par l'éther, abandonne-t-on la solution à l'évaporation spontanée, soumet-on enfin à de nouvelles cristallisations la matière qui s'en est séparée, non sans l'avoir débarrassée préalablement d'une petite quantité d'huile qui l'imprègne par des compressions entre des doubles de papier buvard, et l'on obtient finalement un produit sensiblement incolore, cristallisant en prismes confus, facilement fusible et que la distillation décompose en forte proportion avec émission d'acide bromhydrique et de vapeur de brome.

Le nouvel acide ainsi formé se dissout en abondance dans l'alcool et l'éther. L'eau n'en dissout qu'une très-faible proportion, un peu plus à chaud qu'à froid: aussi le liquide saturé à la température de l'ébullition laisse-t-il déposer des cristaux par un refroidissement gradué.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},552$ de matière m'ont donné 0,058 d'eau et 0,234 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},335$ du même produit m'ont donné 0,626 de bromure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.
Carbone.....	11,58	»
Hydrogène.....	1,16	»
Brome.....	»	79,49

Digitized by Google

et s'accordent avec la formule

$$C^4H^4Br^4O^4.$$

En effet, on a :

		Théorie.
C^4	48	11,88
H^4	4	0,99
Br^4	320	79,21
O^4	32	7,92
	404	100,00

Ce produit forme avec les alcalis des sels solubles qu'on ne peut obtenir qu'en opérant l'évaporation de leur solution à froid sous le récipient de la machine pneumatique. Maintient-on en effet ces solutions en ébullition, ou fait-on bouillir pendant quelques minutes l'acide libre avec une lessive étendue de potasse ou de soude, on voit bientôt un dédoublement se produire ; il se forme dans ce cas un bromure alcalin ainsi qu'un nouvel acide bromé que l'on met en liberté par l'addition d'un acide minéral à la liqueur. Cet acide, qui se dissout très-facilement dans l'alcool et l'éther et très-faiblement dans l'eau froide, s'y dissout d'une manière sensible à chaud et s'en sépare par le refroidissement sous la forme de longues aiguilles soyeuses qui présentent la plus exacte ressemblance avec les cristaux des acides mono et dibromocrotonique.

La petite quantité de matière dont j'ai pu disposer ne m'a pas permis d'en faire une analyse complète ; mais l'apparence de cette substance, son mode de formation et de plus une détermination du brome contenu dans ce produit ne sauraient laisser le moindre doute sur sa composition.

En effet :

$o^{gr},305$ de ce produit m'ont donné 0,529 de bromure d'argent, soit 73,77 de brome.

Digitized by Google

Le calcul donne 74,30 en admettant la formule

$$C^4H^3Br^3O^4,$$

qui serait celle de l'acide tribromocrotonique.

L'acide normal

$$C^4H^4O^4,$$

homologue des acides allylique et angélique que je n'ai pu jusqu'à présent reproduire et que M. Kekulé a vainement de son côté tenté d'isoler en faisant agir l'amalgame de sodium sur l'acide monobromocrotonique, serait donc capable, à la manière du gaz oléfiant, de donner naissance à deux séries de composés parfaitement définis. La première, correspondant à l'hydrocarbure de brome (liqueur des Hollandais bromée) ainsi qu'à ses divers dérivés, proviendrait de la combinaison de l'acide bromhydrique qui se forme dans le contact des corps mis en présence avec les termes successifs résultant de la substitution, tandis que la seconde, formée par l'élimination de cet acide bromhydrique, nous offrirait une suite de combinaisons résultant de substitutions régulières.

De même que le gaz oléfiant par son contact avec le chlore donne une série de composés isomères avec l'éther chlorhydrique monochloré et ses dérivés successifs, de même l'acide crotonique fournit sous l'influence du brome une série de termes isomères des acides di, tri, quadri, etc., bromobutyriques. Mais de même qu'il n'existe qu'une isomérie pure et simple entre les produits qui résultent du contact du chlore avec le gaz oléfiant et les dérivés par substitution de l'éther chlorhydrique, de même aussi les différents dérivés bromés résultant de la réaction du brome sur l'acide monobromocrotonique sont simplement isomères avec les dérivés bromés par substitution de l'acide butyrique, ce dont on peut facilement s'assurer en soumettant les composés qui présentent la même composition à des réactions parallèles.

Digitized by Google

On peut facilement saisir le parallélisme des deux séries formées par le gaz oléfiant et l'acide crotonique au moyen du tableau suivant :

Série du gaz oléfiant.		*Série crotonique.*	
C^4H^4		$C^8H^4O^4$	
$C^4H^4Br^2$	C^4H^3Br	$C^8H^6Br^2O^4$	$C^8H^5BrO^4$
$C^4H^3Br^3$	$C^4H^2Br^2$	$C^8H^5Br^3O^4$	$C^8H^4Br^2O^4$
$C^4H^2Br^4$	C^4HBr^3	$C^8H^4Br^4O^4$	$C^8H^3Br^3O^4$
C^4HBr^5	C^4Br^4	$C^8H^3Br^5O^4$	
C^4Br^6			

Suivant M. Kekulé, l'acide itaconique dibromé se changerait par l'ébullition avec les alcalis en un acide particulier, qu'il a désigné sous le nom d'*acide aconique*. Cet acide, dont la génération est fort simple, dériverait du premier par l'élimination de tout le brome qu'il renferme sous forme d'acide bromhydrique. J'ai reconnu, de mon côté, la formation de cette substance, mais j'ai vu constamment se produire simultanément une petite quantité d'acide monobromocrotonique, ce qu'il faut peut-être attribuer à la présence d'une certaine proportion d'acide dibromocitraconique dans les produits sur lesquels j'ai opéré.

Dans quelques circonstances que je n'ai pu saisir jusqu'à présent d'une manière parfaitement nette, lorsqu'on fait agir un excès de brome sur l'acide citraconique, dans des ballons ouverts, en laissant les matières en contact pendant plusieurs jours et chauffant de temps en temps les vases jusqu'à disparition presque complète de la couleur du brome, on observe que lorsqu'on reprend la matière par l'eau, la liqueur se trouble fortement et laisse déposer une huile pesante qui ne tarde pas à se concréter. C'est principalement lorsque j'ai fait usage d'acide citraconique préparé depuis longtemps que j'ai remarqué la production de ce phénomène.

Trois fois je l'ai vu se reproduire avec la plus grande

Digitized by Google

netteté; une fois entre autres la proportion de cette matière était presque en rapport avec la quantité de substance employée. Ces trois préparations m'ont fourni 60 grammes environ de ce composé.

Ce produit, insoluble dans l'eau, se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Il se sépare de sa dissolution alcoolique sous la forme de longues aiguilles incolores, dures et friables; la solution éthérée l'abandonne par une évaporation lente sous la forme de gros prismes d'une limpidité parfaite. Il est parfaitement neutre, fond à la température de 77° et se prend par le refroidissement en une masse formée de prismes entre-croisés. Une lessive alcaline l'attaque rapidement à chaud en donnant naissance à du bromoforme qu'on peut facilement recueillir en opérant dans un vase distillatoire. En outre une dissolution alcoolique d'ammoniaque qu'on évite d'employer en excès le transforme en dibromacétamide. Cette substance n'est donc autre que celle dont j'ai signalé la formation il y a quinze ans dans l'action réciproque du brome et des citrates alcalins et que j'ai désignée sous le nom de *bromoxaforme*.

Enfin, indépendamment de l'identité de caractères que présentent ces deux substances, l'analyse a confirmé leur identité de composition.

En effet :

I. $0^{gr},580$ du premier échantillon m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,017 d'eau et 0,164 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},525$ du même produit m'ont donné $1^{gr},056$ de bromure d'argent.

III. $0^{gr},695$ du second échantillon m'ont donné 0,023 d'eau et 0,199 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},431$ du même produit m'ont donné 0,864 de bromure d'argent.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nom-

Digitized by Google

bres suivants :

	I.	II.	III.	IV.		Théorie.	
Carbone...	7,71	»	7,80	»	C^4	36	7,67
Hydrogène.	0,32	»	0,36	»	H	1	0,21
Brome....	»	85,58	»	85,38	Br^3	400	85,29
Oxygène ..	»	»	»	»	O^4	32	6,83
						469	100,00

La formation de cette substance au moyen de l'action réciproque du brome et de l'acide citraconique dibromé pourrait s'expliquer facilement au moyen de l'équation suivante :

$$C^{10}H^4Br^2O^8 + 4HO + 12Br = 4CO^2 + 9HBr + C^6HBr^3O^4.$$

Si, au lieu d'opérer en vases ouverts, au bain-marie, à une température qui atteint à peine 100°, on introduit les matières réagissantes dans des tubes scellés à la lampe dont on maintient la température pendant plusieurs jours à 130 ou 140° environ, on n'obtient que des quantités insignifiantes de ce composé neutre, tandis qu'on voit apparaître une combinaison bromée plus soluble dans l'eau que ce dernier, susceptible de s'unir aux bases alcalines à froid et se dédoublant par ébullition avec ces dernières en laissant exhaler une vapeur qui possède l'odeur du bromoforme.

Si l'on examine avec attention les résultats consignés dans ce Mémoire, on se trouve amené fatalement à cette conséquence que si les dérivés pyrogénés des acides malique et citrique sont représentés par des formules homologues, ils présentent une différence considérable au point de vue de leur constitution, résultat qu'on pourrait peut-être expliquer en disant que les premiers dérivent d'un acide bibasique, tandis que les seconds ont pour origine un acide tribasique.

Digitized by Google

Si l'on découvrait un composé bibasique

$$C^{10}H^{8}O^{10},$$

homologue de l'acide malique, tel qu'on pourrait le faire dériver de l'acide lipique ou de l'acide pyrotartrique monobromé, par un procédé semblable à celui qui permet de transformer l'acide monobromosuccinique en acide malique, il est fort probable que le produit auquel il donnerait naissance par l'élimination de 2 équivalents d'eau, se comporterait à la manière des acides maléique et paramaléique. Les dérivés pyrogénés de l'acide citrique ne présentent donc à l'égard de ces composés qui nous sont inconnus, qu'un cas d'isomérie comparable à celui que nous offrent l'essence de girofle et l'acide cuminique, l'acide benzoïque et l'hydrure de salicyle.

Dans les composés les plus simples (carbures d'hydrogène) comme dans les plus complexes, on observe des isoméries nombreuses dont une étude attentive parviendra peut-être à nous éclairer sur la constitution de la matière.

C'est ainsi, par exemple, en prenant un cas particulier pour mieux fixer les idées, que suivant qu'on engendre l'acide toluique par l'action des corps oxydants sur le cymène

$$C^{20}H^{14},$$

qui tendent à brûler une partie du carbone et de l'hydrogène de cette substance pour la ramener à la forme

$$C^{16}H^{8}O^{4},$$

ou suivant qu'on lui donne naissance par l'action des alcalis hydratés sur le cyanure de benzéthyle, ce qui détermine la soudure des 2 molécules de carbone appartenant au cyanogène aux 14 qui font partie du noyau benzéthyle pour former un tout appartenant à la molécule du nouvel acide, on obtient des corps qui, identiques en apparence, présen-

Digitized by Google

tent des différences assez profondes, ainsi que nous l'ont révélé les expériences de M. Cannizzaro.

En effet, tandis que l'acide toluique obtenu dans le premier cas fournit, lorsqu'on distille son sel calcaire avec du formiate de chaux, une aldéhyde entièrement parallèle à l'huile volatile d'amandes amères par ses fonctions chimiques, celui qu'on obtient par l'action de la potasse caustique sur le cyanure de benzéthyle, ne donne qu'un produit visqueux qui ne ressemble en rien à l'aldéhyde benzoïque. Et tout porte à croire que l'action d'autres réactifs sur ces mêmes produits fournirait à leur égard des différences tout aussi radicales. Cependant ces substances, solides toutes deux, cristallisent facilement et leurs cristaux présentent d'assez grandes ressemblances. Leur composition centésimale est identique, ainsi que la densité de leur vapeur, ce qui implique l'identité de leur groupement mécanique. Leurs points de fusion et d'ébullition diffèrent à peine de 2 à 3°, si bien qu'un premier examen avait conduit à les confondre, malgré la différence de leur origine.

Tandis que le premier acide toluique, que je désignerai par A, doit être considéré par l'ensemble de ses caractères comme le véritable homologue de l'acide benzoïque, le second, que je désignerai par B, serait l'homologue d'un isomère de l'acide benzoïque, peut-être de l'acide salicylique.

Si l'on faisait une étude comparative de l'acide acétique provenant de l'oxydation directe de l'alcool vinique et du composé fourni par l'action des alcalis sur le cyanure de méthyle, peut-être observerait-on des différences analogues.

Ne sait-on pas également, d'après les belles recherches de M. Pasteur, qu'il existe deux variétés d'alcool amylique qui présentant sensiblement le même point d'ébullition et la même densité de vapeur et fournissant sous l'influence des réactifs des composés en apparence identiques, diffèrent néanmoins profondément l'un de l'autre au point de vue

Digitized by Google

moléculaire, l'une de ces variétés exerçant une action bien définie sur la lumière polarisée, ainsi que ses différents dérivés, tandis que l'autre est entièrement dépourvue de cette propriété.

Eh bien, tout me porte à croire qu'entre les acides citraconique, itaconique, mésaconique et les véritables homologues des acides maléique et paramaléique, ayant une génération analogue, il existe des différences du même ordre, et je serais fort désireux, pour ma part, de voir M. Kekulé, à qui la science est redevable d'observations si neuves et si pleines d'intérêt sur ces substances, s'assurer s'il existe bien réellement une identité complète entre l'acide pyrotartrique obtenu par la distillation de la crême de tartre, et celui qui se forme par l'hydrogénation directe des acides itaconique, citraconique et mésaconique, au moyen de l'amalgame de sodium.

Comment, en effet, concevoir que chacun de ces acides puisse engendrer, par fixation directe de 2 molécules d'hydrogène, des composés entièrement identiques, tandis qu'il y aurait simplement isomérie lorsqu'il y a fixation directe de 2 molécules de brome?

Le savant professeur de Gand essaye d'expliquer la différence que présentent les trois acides résultant de l'assimilation directe de 2 molécules de brome par les dérivés pyrogénés de l'acide citrique, en admettant qu'il existe dans l'acide pyrotartrique trois paires distinctes d'hydrogène qui peuvent être successivement remplacées par 2 molécules de brome et donner ainsi naissance à trois acides isomériques; tandis que l'acide succinique n'en renfermant que deux nous offrirait, à l'égard de ces acides bromés, deux cas d'isomérie seulement. Cette explication, tout ingénieuse qu'elle soit, n'est qu'une spéculation pure qui demanderait, pour être admise, d'être appuyée sur des expériences positives.

En poursuivant cette manière de voir, il faudrait donc

Digitized by Google

admettre qu'à mesure qu'on s'élèverait d'un échelon dans la série succinique, on obtiendrait un terme isomérique de plus. C'est ainsi que l'acide adipique

$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^{8}O^{4} \\ H^{2} \end{matrix}\right\} O^{4}$$

qui, indépendamment de l'hydrogène typique, renferme quatre paires d'hydrogène, devrait, sous l'influence du brome, donner naissance à quatre acides isomériques, tandis que l'acide subérique

$$\left.\begin{matrix} C^{16}H^{12}O^{8} \\ H^{2} \end{matrix}\right\} O^{4}$$

devrait en engendrer six.

Il y aurait, je crois, un grand intérêt pour résoudre ces questions à faire agir le brome sur l'acide pyrotartrique artificiel obtenu par les divers dérivés pyrogénés de l'acide citrique et à rechercher s'il se forme, dans ces circonstances, un produit unique; ou bien si l'on retombe sur les trois modifications précédentes, chacun de ces acides pyrotartriques ayant conservé quelque chose de son origine.

RECHERCHES

Sur la présence du rubidium et du cœsium, dans les eaux naturelles, les minéraux et les végétaux;

PAR M. LOUIS GRANDEAU,
Docteur ès Sciences.

La brillante découverte de MM. Kirchhoff et Bunsen a ouvert une voie nouvelle à la chimie en reculant d'une façon aussi inattendue que féconde les bornes de l'analyse. J'ai été assez heureux pour être initié, par les inventeurs eux-mêmes, à l'admirable méthode d'observation dont ils

Digitized by Google

ont récemment doté la science. Alors que l'analyse spectrale, à peu près complétement ignorée en France, était à peine connue en Allemagne, j'ai pu étudier dans le laboratoire de Heidelberg les procédés à la fois si simples et si parfaits qui ont conduit du premier coup à la découverte de deux nouveaux corps simples, à la connaissance de la constitution chimique du soleil, et dont l'application promet encore tant de résultats importants.

Les recherches qui font l'objet de ce Mémoire ont été entreprises et poursuivies depuis plus d'une année au laboratoire de l'École Normale supérieure, sous la direction de mon excellent maître M. H. Sainte-Claire Deville, dont l'amitié et les conseils sont pour moi si précieux. J'aurai fréquemment l'occasion d'adresser des remercîments aux savants et aux industriels dont le concours m'a été très-utile, mais c'est pour moi un devoir bien doux d'exprimer publiquement, au début de ce travail, toute la reconnaissance que m'ont inspirée les constants témoignages d'amitié de mes maîtres MM. H. Sainte-Claire Deville, Bunsen et Kirchhoff.

HISTORIQUE.

LITHIUM. — BARYUM. — STRONTIUM.

Le travail de MM. Kirchhoff et Bunsen est présent à l'esprit de tous les chimistes. Leurs Mémoires ont été récemment publiés *in extenso* dans ces *Annales* (*), ce qui me dispensera d'entrer en de longs détails sur ces importantes recherches. Je me bornerai ici à en exposer les principaux résultats et à résumer l'état de la question, au moment où j'ai entrepris l'étude qui m'a occupé près d'une année.

Je présenterai dans un autre Mémoire l'historique de l'analyse spectrale; je décrirai avec soin les appareils

(*) 3e série, t. LXII et t. LXIV. Je donnerai très-prochainement dans les *Annales de Chimie et de Physique* la traduction des *Recherches sur le spectre solaire et les spectres des corps simples* de M. G. Kirchhoff.

Digitized by Google

dont on se sert, la manière d'observer et les précautions nécessaires pour donner dans les divers cas aux résultats obtenus toute la précision dont la méthode est susceptible. Je laisse donc complétement de côté, pour le moment, toute cette partie du sujet, me contentant de rappeler sommairement les sources nouvelles des métaux alcalins déjà connus, celles des nouveaux corps découverts par MM. Kirchhoff et Bunsen, et les principales combinaisons du rubidium et du cœsium.

Degré de sensibilité de la méthode. — L'observation des raies du spectre permet de constater très-nettement la présence des quantités suivantes des divers métaux alcalins et alcalino-terreux :

MÉTAL.	SEL EMPLOYÉ.	POIDS DU SEL appréciable à l'œil.
		milligr
Sodium.....	Chlorate de soude.	0,0000003
Lithium.....	Chlorate de lithine.	0,000009
Calcium.....	Chlorure de calcium.	0,00001
Cœsium.....	Chlorure de cœsium.	0,00005
Strontium.....	Chlorure de strontium.	0,00006
Rubidium.....	Chlorure de rubidium.	0,0002
Potassium.....	Chlorure de potassium.	0,001
Baryum.....	Chlorate de baryte.	0,001

La certitude absolue des indications fournies par le spectroscope, jointe à cette extrême sensibilité, rendra désormais l'usage de cet appareil indispensable pour les chimistes. Cette méthode permet en effet de vérifier la pureté des réactifs, de constater dans les précipités obtenus dans le cours d'une analyse des traces de substances étrangères; enfin, la plupart du temps, l'examen spectral devra précéder l'analyse qualitative d'une substance sur la nature de laquelle elle fournira toujours des renseignements précieux.

Digitized by Google

Je rappellerai en quelques mots les diverses sources nouvelles de lithium, de strontium, indiquées par MM. Bunsen et Kirchhoff et, depuis la publication de leur travail, par quelques autres chimistes.

Lithine. — On rencontre cette substance, réputée rare jusqu'ici, dans les matières suivantes :

Orthose de Baveno et différents feldspaths;
Micas d'Altenberg et de Penig;
Eau de la mer;
Toutes les variétés d'orthoses, de quartz et de granites de l'Odenwald;
Dans les cendres de tous les bois de l'Odenwald;
Dans les potasses commerciales de Russie;
Les cendres des feuilles de vigne, de tabac, des raisins, du sang des animaux;
Dans les cendres des céréales du Palatinat.

Enfin, plus récemment, M. Bunsen a signalé la lithine dans les pierres météoriques.

J'ai moi-même trouvé des traces de cette base dans la cryolithe du Groënland, dans les cendres d'un certain nombre de végétaux et dans beaucoup de calcaires.

Strontium et baryum. — Le strontium paraît moins répandu dans la nature que le lithium. Il existe dans l'eau de la mer et se découvre facilement dans les incrustations des chaudières des bâtiments à vapeur. MM. Kirchhoff et Bunsen en ont signalé la présence dans les matières que voici :

Un grand nombre d'eaux minérales, notamment celles de Dürckheim et de Kreuznach;

Dans certains calcaires qui renferment en même temps de la lithine et de la potasse, tels que :

Calcaire silurien de Kugelbad près de Prague;
Muschelkalk de Rohrbach près Heidelberg;

Digitized by Google

Calcaire du lias de Malsch dans le grand-duché de Baden ;

Craie d'Angleterre.

Les calcaires suivants, qui renferment, outre la chaux, de la lithine, de la potasse et de la soude, sont complétement exempts de strontiane :

Marbre du terrain granitique d'Auerbach ;
Marbre dévonien de Géroldstein ;
Calcaires compactes de Nordhausen ;
Calcaire carbonifère de Planitz en Saxe ;
Calcaire jurassique de Streitberg en Franconie.

J'ai rencontré la strontiane dans un certain nombre d'arragonites et dans plusieurs variétés de sulfate de chaux. M. Pisani m'a communiqué les résultats que lui a donnés l'examen spectral des minéraux suivants :

La *brewstérite* renferme de la strontiane et de la baryte.

L'*harmotome*, la *psilomélane*, l'*alstonite* contiennent de la baryte.

La *datolite* et les *tourmalines* mélangées à du fluorure d'ammonium laissent voir très-nettement les raies du bore.

RUBIDIUM ET COESIUM.

La découverte de ces deux corps simples, qui a suivi de près l'invention de la nouvelle méthode d'analyse chimique, est venue démontrer de la manière la plus éclatante tout ce qu'on est en droit d'en attendre. C'est en examinant des résidus de lépidolithe dont on avait extrait la lithine et des sels résultant de l'évaporation de l'eau minérale de Dürckheim, que MM. Kirchhoff et Bunsen ont été mis sur la trace de ces nouveaux métaux. J'ai cru devoir donner plus loin la traduction d'une Note que M. Bunsen a publiée dans le numéro du mois de juin de cette année, des *Annalen der Chemie und Pharmacie*, dans laquelle il décrit complète-

Digitized by Google

ment les procédés de séparation et de dosage qu'il a employés pour extraire le chlorure de rubidium. Cette Note renferme, sur le traitement des matières riches en rubidium, des détails importants et inconnus en France, ce qui m'a engagé à la reproduire *in extenso*.

MM. Bunsen et Kirchhoff ont signalé la présence des nouveaux métaux dans les matières suivantes :

a. *Lépidolithe de Rozena.* — Ce minéral contient 0,24 pour 100 d'oxyde de rubidium accompagné de traces de cœsium.

b. *Eaux mères des sources salées de Dürckheim.* — Sur 1000 grammes ces eaux renferment

Chlorure de rubidium.....	$0^{gr},00021$
Chlorure de cœsium.....	$0^{gr},00017$

c. *Eaux mères de Kissingen, de Kreutznach.* — Contiennent des traces de chlorures de rubidium et de cœsium.

d. *Source d'Ungemuch.* — Pour 10 000 grammes cette eau renferme

Chlorure de rubidium.....	$0^{gr},013$
Chlorure de cœsium.....	traces

e. *Eaux de Kochbrunnen à Wiesbaden et source de Soden près Francfort.* — Traces de rubidium et de cœsium.

Il est important de faire remarquer que toutes les matières dans lesquelles MM. Kirchhoff et Bunsen ont reconnu l'existence des nouveaux métaux, contiennent de la lithine. J'aurai occasion de montrer plus loin que l'existence, dans une substance alcaline, du rubidium et du cœsium n'est pas liée nécessairement à la présence du lithium, comme on pourrait le penser d'après ce qui précède.

M. Redtenbacher, de Vienne, a signalé la présence du rubidium, du cœsium et du lithium dans l'eau de Hall

Digitized by Google

(Autriche) et dans les eaux mères des sources salées d'Ebensee (*).

De son côté, M. le professeur Schrötter (**) a découvert les nouveaux alcalis dans les eaux mères des salines d'Aussée et dans le mica lithifère de Zinnwald. Au sujet de ce dernier, M. Schrötter fait remarquer que les deux métaux se trouvent dans ce minéral en quantité plus considérable que dans le lépidolithe de Rozena, analysé par M. Bunsen. Je donne plus loin le résultat de l'examen que j'ai fait du lépidolithe de Prague, examen qui m'a conduit à admettre dans ce minéral des quantités notables de cœsium, tandis que le lépidolithe de Rozena n'en renferme que des traces.

En résumé, jusqu'ici on n'a rencontré le rubidium et le cœsium que dans des matières minérales contenant de la lithine en quantités souvent considérables. Les cinq métaux alcalins : lithium, sodium, potassium, rubidium et cœsium, s'accompagnent généralement dans le sein de la terre et dans les eaux minérales. J'ai reconnu, comme on le verra plus loin, que certains végétaux jouissent de la propriété de s'assimiler deux ou trois de ces métaux seulement, tandis qu'ils laissent les autres dans le sol.

Procédé d'extraction des nouveaux métaux. — Le procédé d'extraction du cœsium et du rubidium est fondé sur le peu de solubilité de leurs chloroplatinates, comparativement avec le sel correspondant du potassium. Je rappellerai ici la solubilité des chloroplatinates de ces trois métaux :

(*) *Sitzungsberichte der Kais. Academie der Wissenschaften*, t. XLIV, 2e cahier, 1801.

(**) Même Recueil, même cahier.

Digitized by Google

TEMPÉRATURE.	SEL		
	de potassium.	de rubidium.	de cœsium.
0° centigrades. . .	0,74	0,18[illegible]	0,024
10°.	0,90	0,154	0,050
20°.	1,12	0,141	0,079
30°.	1,41	0,145	0,110
40°.	1,76	0,166	0,142
50°.	2,17	0,203	0,177
60°.	2,6[illegible]	0,258	0,213
70°.	3,19	0,329	0,251
80°.	3,79	0,417	0,291
90°.	4,45	0,521	0,332
100°.	5,18	0,634	0,377

Séparation et dosage des nouveaux métaux. — Dans la Note dont je parle précédemment, M. Bunsen s'exprime en ces termes (*) :

« Il y a des lépidolithes dont la teneur en rubidium dépasse 1 pour 100, et que l'on peut utiliser à la fois pour en extraire la lithine et pour préparer en grand les sels de rubidium.

Je dois à l'obligeance de mon ami le Prof. O. Struve, de Leipzig, environ 15 kilogrammes de résidus provenant de semblables lépidolithes, résidus assez riches pour qu'on puisse en retirer par kilogrammes du chlorure de rubidium. Cette masse saline consiste en sel marin, chlorure de potassium et chlorure de rubidium, associés à de petites quantités de chlorure de cœsium et à des traces de chlorure de strontium.

Pour déterminer la composition moyenne de cette masse saline un peu hétérogène, on en a dissous 550 grammes

(*) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXII, p. 347 et suivantes. Juin 1862.

Digitized by Google

dans une quantité d'eau telle, que le poids de la dissolution s'élevait à $2^{kil},475$. L'analyse de cette dissolution a été faite de la manière suivante :

a. $7^{gr},1057$ de liquide ont donné $1^{gr},4065$ de chlorures anhydres. Le résidu employé contenait donc en centièmes :

Eau.....	10,92
Chlorures.....	89,08
	100,00

b. On peut déterminer la proportion de chlorure de potassium et de chlorure de rubidium, en les séparant ensemble à l'état de chloroplatinates, et en dosant le platine dans le précipité par la perte de poids de ce dernier après sa réduction par l'hydrogène. Cette méthode présente un inconvénient qui est inhérent aux impuretés contenues dans le platine du commerce, impuretés dont on ne le débarrasse que par un traitement long et pénible, et qui peuvent rendre inexact de plusieurs centièmes l'équivalent du platine. Il est alors plus simple et plus exact de peser le mélange des chlorures de potassium et de rubidium provenant du lessivage des chloroplatinates réduits par l'hydrogène, et de déterminer à l'état de chlorure d'argent la quantité totale de chlore qu'ils renferment.

Si l'on désigne par x le poids du chlorure de potassium, par y le poids du chlorure de rubidium, par A le poids de leur mélange déterminé par expérience, par B le poids du chlorure d'argent fourni par ce mélange A, et que l'on pose

$$\frac{Ag + Cl}{K + Cl} = a, \quad \frac{Ag + Cl}{Rb + Cl} = b,$$

on obtient

$$x = \frac{bA - B}{b - a} \quad \text{et} \quad y = A - x,$$

Digitized by Google

d'où

$$x = 1,3601\,B - 1,6143\,A. \qquad (1)$$

$4^{gr},0017$ de la dissolution, correspondant à $0^{gr},7921$ de chlorures anhydres, ont donné $0^{gr},4723$ de chlorure de rubidium et de potassium ($= A$), qui, à leur tour, ont fourni $0^{gr},7787$ de chlorure d'argent ($= B$).

Les 89,08 pour 100 de chlorures anhydres contenus dans le résidu en question renferment donc 33,37 de chlorure de potassium et 19,75 de chlorure de rubidium. Ce dernier présentait dans le spectroscope des traces de cœsium.

Il n'est pas superflu de faire remarquer que la formule (1) ne peut pas être appliquée dans le cas de valeurs de x et de y, très-différentes l'une de l'autre, ou pour de très-petites valeurs de A. Il est donc utile de calculer l'erreur probable de x et de y en rapport avec les poids A et B obtenus dans une analyse. Si l'on pose

$$\xi = \frac{x}{A} \quad \text{et} \quad \eta = \frac{y}{A},$$

et si l'on admet que l'erreur (dA) commise dans la détermination de A et de B soit de même grandeur, ξ devient égal à $\dfrac{b - \dfrac{B}{A}}{b - a}$ et l'erreur probable de ξ

$$(d\xi) = \frac{1}{b - a}\sqrt{1 + \left(\frac{B}{A}\right)^2}\,\frac{dA}{A}. \qquad (2)$$

Si l'on a commis dans l'analyse précédente une erreur de $0^{gr},001$ dans la détermination de A et de B, on peut admettre avec la plus grande vraisemblance que l'incertitude dans la détermination du chlorure de rubidium et du

Digitized by Google

chlorure de potassium ne s'élève pas, pour *un gramme* de matière, à plus de $0^{gr},0055$.

c. Pour doser le chlorure de lithium, j'ai préféré également suivre une méthode indirecte, parce que la séparation de ce corps d'avec les autres alcalis par l'extraction à l'aide d'un mélange d'alcool et d'éther faite soit sur les chlorures, soit sur les sulfates, est tout aussi inexacte que le dosage par le phosphate de soude.

$8^{gr},3300$ de substance anhydre ont été épuisés à quatre reprises successives par le mélange d'alcool et d'éther. Le sel obtenu par l'évaporation de la dissolution alcoolique a encore une fois été traité de la même manière et le résidu chauffé jusqu'à commencement de fusion. Il pesait alors $0^{gr},0628$; dissous dans l'eau et précipité par l'azotate d'argent, il a donné $0^{gr},1650$ de chlorure d'argent.

La liqueur dans laquelle on avait précipité le chlorure d'argent a été débarrassée exactement de l'argent par l'acide chlorhydrique, puis traitée par le chlorure de platine; elle a fourni $0^{gr},0278$ de chloroplatinate de potassium, correspondant à $0^{gr}0088$ de chlorure de potassium et $0^{gr},0163$ de chlorure d'argent. La masse saline pesant $0^{gr},0628$ consiste en y chlorure de sodium, x chlorure de lithium et $0^{gr},0088$ chlorure de potassium. Si du poids total on retranche $0^{gr},0088$, il reste $A = 0,054$ pour la somme des poids de x et de y, et l'on a, pour le poids du chlorure d'argent B extrait de A, $B = 0,1487$.

Si maintenant dans la formule (1) on introduit les valeurs respectives de b et a pour les chlorures de lithium et de sodium, on a

$$x = 1,0823B - 2,6525A,$$

d'où

$$x = 0,0177.$$

Dans 89,08 de sels anhydres il y a donc 0,190 de chlorure de lithium.

Digitized by Google

En prenant par différence le chlorure de sodium on a, pour représenter la composition centésimale de la masse saline analysée, les nombres suivants :

Chlorure de sodium.....	35,77
Chlorure de potassium.....	33,37
Chlorure de rubidium	19,75
Chlorure de lithium.....	0,19
Chlorure de cœsium.....	traces
Chlorure de strontium	traces
Eau.....	10,92
	100,00

La matière analysée contient donc près de 200 grammes de chlorure de rubidium par kilogramme.

Le meilleur mode d'extraction du chlorure de rubidium est le suivant : On dissout 1 kilogramme du mélange des sels dans $2^{kil},5$ d'eau et l'on précipite à froid la liqueur par une dissolution de 30 grammes environ de platine dans l'eau régale. Dès que le précipité jaune s'est convenablement rassemblé, on décante la liqueur surnageante dans un grand vase et l'on met le précipité dans une grande capsule ; on le fait bouillir vingt-cinq fois de suite, chaque fois avec une très-petite quantité d'eau. On emploie en tout, pour ce traitement, $1^{kil},5$ d'eau ; on fait de préférence les lavages dans une grande capsule de platine, et l'on verse chaque fois l'eau de lavage encore bouillante dans la dissolution primitive dont on a séparé le chloroplatinate par décantation. Il en résulte un nouveau précipité qui se sépare de la liqueur, dont le poids total s'élève maintenant à 4 kilogrammes environ. On évapore le liquide, séparé par décantation du nouveau précipité, de manière à le réduire à peu près au volume primitif. Le platine provenant de la réduction par l'hydrogène du chloroplatinate convenablement lavé, redissous dans l'eau régale, puis ajouté

Digitized by Google

à la liqueur, fournit un nouveau précipité qui est, relativement à la dissolution, dans les mêmes proportions qu'au commencement de l'expérience. Le précipité et le liquide peuvent alors être traités de nouveau comme les premiers.

Après avoir répété sept ou huit fois cette opération, on a extrait la plus grande partie du chlorure de rubidium contenu dans 1 kilogramme de matière. Chacun des sept ou huit précipités ainsi obtenus est desséché au bain-marie dans la capsule qui a servi à faire les lavages, puis introduit dans un tube de verre et réduit par l'hydrogène à une température n'atteignant pas le rouge, c'est-à-dire inférieure à la température du point de fusion du chlorure de rubidium. On sépare facilement par l'eau chaude le chlorure de rubidium du platine métallique qu'on redissout dans l'eau régale et qui sert à opérer une nouvelle précipitation. On obtient par cette méthode, avec 30 grammes de platine qu'on retrouve en presque totalité (*), plus de 125 grammes de chlorure de rubidium mélangé à 3 ou 4 pour 100 seulement de chlorure de potassium et contenant un peu de chlorure de cœsium. Pour enlever ces impuretés, on dissout séparément environ 36 grammes des chlorures et 30 grammes de chlorure de platine dans 1 litre d'eau et l'on mélange les deux solutions bouillantes. Lorsque, par le refroidissement, la liqueur est descendue à 40° centigrades environ, il se dépose un précipité jaune, dense et sablonneux, qu'on peut laver aisément par décantation avec de l'eau à 40 ou 50°. On réduit ensuite par l'hydrogène le chloroplatinate convenablement lavé, et, pour enlever complétement le chlorure de potassium, on répète ce traitement jusqu'à ce que le précipité introduit

(*) Lorsque le traitement est terminé, on acidule la liqueur avec de l'acide chlorhydrique et l'on extrait le platine qu'elle renferme en y plongeant une lame de zinc.

Digitized by Google

dans la flamme du spectroscope ne donne plus trace de la raie rouge du potassium.

A ce moment, le sel ne contient plus comme impureté qu'un peu de chlorure de cœsium, dont le spectre, masqué d'abord par celui du potassium, n'apparaît que lorsque tout le chlorure de potassium a été enlevé.

Pour séparer le cœsium, on transforme les chlorures en sulfates ; on éloigne l'excès d'acide sulfurique par l'addition, en léger excès, d'hydrate de baryte ; puis on évapore l'oxyde de rubidium hydraté en présence de carbonate d'ammoniaque dans une capsule d'argent. Le carbonate de rubidium, débarrassé par filtration de la petite quantité de carbonate de baryte qu'il pouvait contenir, est évaporé à sec, déshydraté complétement, réduit en poudre et traité vingt à trente fois par l'alcool bouillant, qui dissout le carbonate de cœsium et laisse du carbonate pur d'oxyde de rubidium.

Le sel est pur lorsqu'on n'aperçoit plus trace des raies du cœsium dans le spectroscope. La dissolution alcoolique contient quelques grammes de carbonate d'oxyde de cœsium, qu'on peut en extraire.

Comme le montre l'expérience suivante de M. Wander, on n'a pas d'intérêt à séparer autant que possible, par cristallisation, de la matière première les chlorures de sodium et de potassium qu'elle renferme. 200 grammes de la masse saline ont été dissous dans l'eau et la dissolution concentrée à l'ébullition. Après avoir séparé le sel qui se déposait, de telle sorte qu'il ne restât plus en dissolution que les $\frac{2}{5}$ environ du sel primitif, on a évaporé l'eau mère à siccité. Le résidu, complétement desséché, pesait $32^{gr},955$. $2^{gr},7975$ de ce résidu ont fourni $2^{gr},0465$ (= A) d'un mélange de chlorure de rubidium et de chlorure de potassium, qui, précipité par l'azotate d'argent, a donné $2^{gr},724$ (= B) de chlorure d'argent.

Digitized by Google

Le sel contenait donc :

Chlorure de rubidium.....	59,80
Chlorure de potassium.....	13,35
Chlorure de sodium.....	26,85
Chlorure de lithium.....	
	100,00

Bien que le résidu de l'évaporation de cette eau mère contînt environ 60 pour 100 de chlorure de rubidium, il n'eût cependant pas été utile de faire précéder le traitement par le platine, par une cristallisation, parce que le sel qui s'était séparé dans l'expérience de M. Wander, renfermait presque la moitié du poids total de chlorure de rubidium, ce qui obligerait, pour ne pas perdre tant de chlorure de rubidium, à opérer une seconde fois sur les sels cristallisés les précipitations par le chlorure de platine et les lavages à l'eau bouillante. »

La Note dont je viens de donner la traduction n'avait pas paru lorsque j'ai tenté l'extraction du chlorure de rubidium un peu en grand; mais on verra que mes propres observations m'avaient conduit, en ce qui concerne la séparation du sodium et du potassium d'avec le nouveau métal, aux résultats que M. Bunsen vient de publier.

Il ne me reste plus, pour compléter l'exposé succinct des découvertes auxquelles a conduit l'analyse spectrale, qu'à ajouter quelques mots sur le troisième corps simple nouveau qu'elle a permis de reconnaître et d'isoler.

Jusqu'à ce jour, l'analyse spectrale a fait découvrir trois nouveaux corps simples; elle a permis de déterminer la nature des matières qui constituent l'atmosphère solaire; elle a décelé l'existence, dans des substances communes, de corps réputés jusqu'ici très-rares, tels que le lithium; enfin elle a mis en évidence la nécessité de reprendre l'analyse de la plupart des minéraux, en montrant le parti important

Digitized by Google

qu'on peut tirer des indications du spectre pour arriver à connaître la nature de composés qu'on ne saurait analyser autrement en raison des petites quantités des matières rares qu'ils renferment, quantités que le procédé optique décèle avec une admirable netteté et qui, sans lui, auraient peut-être échappé toujours à nos investigations.

En décrivant les sels nouveaux de rubidium que j'ai préparés, je rappellerai les principales propriétés des sels obtenus par MM. Kirchhoff et Bunsen.

J'exposerai dans l'ordre suivant les recherches que j'ai faites sur la présence du rubidium et du cœsium dans un certain nombre de produits de la nature et de l'industrie.

I. Minéraux.
II. Eaux minérales.
III. Sels gemmes et produits des salines.
IV. Salpêtres et produits qui s'y rattachent.
V. Végétaux.
VI. Sels de rubidium.

Je me suis efforcé de donner aux résultats consignés dans ce Mémoire toute la précision possible; je sais que plusieurs parties de mon travail présentent des lacunes; je chercherai à les combler plus tard. Les chimistes me tiendront compte, je l'espère, des difficultés inhérentes au sujet que j'ai traité. La nouveauté de la méthode que j'ai appliquée le premier, je crois, après MM. Kirchhoff et Bunsen, l'obligation dans laquelle je me suis trouvé de modifier les procédés d'extraction des nouveaux métaux suivant la nature très-variable des matières d'où je les ai retirés, me serviront d'excuse pour les imperfections que

Digitized by Google

présente mon travail, malgré le soin que j'ai apporté à les atténuer autant qu'il a dépendu de moi.

I. — Minéraux.

Lépidolithe. — Pétalite. — Triphylline.

En 1857, M. Troost a publié un Mémoire important sur le lithium et sur les principaux sels de lithine (*). Il s'était procuré à l'Exposition universelle de 1855 une quantité assez considérable de divers minerais de lithine, pétalite, triphylline, et notamment de lépidolithe de Prague. Il avait eu le soin, dans le cours de son travail, de réunir tous les résidus provenant du traitement de ces minéraux, afin d'en retirer plus tard la lithine qu'ils pouvaient contenir encore. La découverte du rubidium et du cœsium est venue donner à ces résidus une valeur inattendue. M. Troost, avec une générosité pour laquelle je suis heureux de lui exprimer toute ma reconnaissance, a bien voulu mettre à ma disposition cette matière précieuse, dont j'ai pu retirer de la manière suivante près de 30 grammes d'un mélange de chlorure pur de rubidium contenant des quantités notables de cœsium. Ces résidus ont été dissous dans l'eau distillée; la dissolution limpide a été débarrassée, par les procédés ordinaires, du fer, du cuivre et de quelques autres substances apportées par les vases ou par les réactifs; la masse saline, consistant seulement en un mélange de sels de potasse, de soude, d'oxydes de rubidium et de cœsium, a été traitée par l'acide chlorhydrique, concentrée par évaporation et abandonnée à elle-même; on a séparé, par décantation, les cristaux de chlorures de potassium et de sodium de l'eau mère, qui, mélangée à une solution de

(*) *Voir* ces *Annales*, 3e série, t. LI.

Digitized by Google

bichlorure de platine, a fourni un abondant précipité.

Ce précipité, examiné au spectroscope, donnait de la manière la plus intense les raies Rbα, Rbβ, Csα, Csβ, et de plus, les raies Kα, Kβ. Au premier examen, les raies du cœsium me parurent douées d'une intensité égale à celle des raies du rubidium. M. Bunsen, auquel je communiquai cette observation en lui envoyant un échantillon du chloroplatinate obtenu par moi, confirma pleinement le résultat que je viens d'indiquer; il m'écrivait à ce sujet : « Le précipité que vous m'avez adressé contient, autant qu'on en peut juger par la durée et l'intensité des raies qu'il fournit, du cœsium et du rubidium en quantités à peu près égales; j'en conclus qu'il doit provenir, non pas du lépidolithe de Rozena, mais peut-être du lépidolithe de Prague. » M. Troost avait, en effet, opéré sur du lépidolithe de Prague; mais il avait aussi traité des minerais de lithine très-différents du premier, notamment du pétalite et de la triphylline. Il m'a semblé, d'après cela, qu'il y avait quelque intérêt à analyser séparément chacun des minerais que ce chimiste avait employés dans son travail sur le lithium, et dont les résidus se trouvaient mêlés les uns aux autres. Je ne m'étendrai pas longuement sur ces analyses, que je n'ai cependant pas cru devoir passer sous silence, parce que leurs résultats montrent que dans certains minerais de lithium on ne rencontre, en quantité appréciable, que du rubidium, tandis que dans d'autres on trouve à la fois les deux nouveaux métaux alcalins.

a. *Lépidolithe de Prague.* — Le lépidolithe, finement pulvérisé et tamisé, a été attaqué complétement par l'acide fluorhydrique, puis traité par l'acide sulfurique concentré. La liqueur, évaporée à siccité, a été reprise par l'eau et l'acide sulfurique, puis précipitée exactement par l'azotate de baryte. Les azotates alcalins ont été ensuite transformés en

Digitized by Google

chlorures et leur dissolution concentrée précipitée incomplétement par le bichlorure de platine (*).

Le chloroplatinate, examiné au spectroscope après avoir été convenablement lavé, a donné les raies caractéristiques des deux nouveaux métaux alcalins avec une égale intensité.

b. *Pétalite d'Uto.* — J'ai retiré de 100 grammes de pétalite, traité absolument de la même manière que le lépidolithe, un précipité qui, introduit dans la flamme de l'appareil, m'a paru à peu près aussi riche en cœsium qu'en rubidium.

c. *Triphylline.* — N'ayant à ma disposition qu'une petite quantité de ce minerai, je n'ai pu obtenir que très-peu de chloroplatinate; j'ai suivi, pour l'attaque de la triphylline et la séparation des alcalis, les procédés de M. Hugo Muller. Le sel de platine contenait des proportions notables de rubidium et des traces seulement de cœsium.

Il résulte, tant de ces analyses que de celles de M. Bunsen et de M. Schrötter, que certains minerais de lithine renferment à la fois du rubidium et du cœsium; ce sont :

Le lépidolithe de Prague, le pétalite d'Uto, le mica de Zinnwald,

tandis que d'autres ne contiennent que le premier seulement de ces métaux ou tout au plus des traces de cœsium; ce sont :

La triphylline, le lépidolithe de Rozena.

Les petites quantités de matière que j'ai eues à ma disposition, jointes à la difficulté que présente la séparation des deux métaux alcalins l'un d'avec l'autre, ne m'ont pas permis jusqu'ici de faire des dosages offrant toutes les ga-

(*) Dans le traitement par l'acide sulfurique concentré, il s'est déposé de très-beaux cristaux d'alun triple de potassium, de rubidium et de cœsium.

Digitized by Google

ranties d'exactitude désirables; mais je me propose d'y revenir, si je puis opérer sur des masses de minerai plus considérables.

J'ai eu occasion d'examiner en outre un certain nombre de minéraux; j'indiquerai plus loin les résultats analytiques auxquels j'ai été conduit, et qu'il m'a paru préférable de joindre à l'analyse des matières qui accompagnent ces minéraux dans le sein de la terre. Je mentionnerai cependant ici l'analyse de la couzeranite noire vitreuse de Saleix. Ce minéral, assez rare, est en petits cristaux empâtés dans une gangue calcaire. L'échantillon qui m'a servi venait de la collection de l'Ecole des Mines et m'avait été remis par M. Des Cloizeaux. J'ai analysé ce silicate par la méthode de M. H. Sainte-Claire Deville, et deux analyses tout à fait concordantes m'ont donné les nombres suivants :

Silice.....	44,08
Alumine.....	32,85
Chaux.....	9,17
Magnésie.....	1,18
Soude.....	4,43
Potasse.....	2,68
Perte au feu...	6,20
	100,59

La perte au feu est due en grande partie à une matière bitumineuse, combustible, et que j'ai pu isoler en très-faible quantité de la gangue du minéral.

En examinant au spectroscope la gangue séparée des cristaux par l'acide acétique faible, je n'y ai reconnu absolument que de la chaux; les cristaux, au contraire, contiennent de la lithine en quantité très-appréciable. J'ai opéré de la manière suivante : après avoir débarrassé les cristaux de leur gangue en les faisant digérer dans de l'acide chlorhydrique étendu et les avoir lavés et séchés, je les ai

Digitized by Google

attaqués complétement par l'acide fluorhydrique. La solution a été évaporée à siccité et la masse saline humectée avec de l'acide sulfurique concentré. On a de nouveau amené à sec, et le résidu a été repris par l'alcool absolu. Après avoir chassé l'alcool par évaporation à siccité, le résidu a été examiné dans le spectroscope. Il a présenté de la manière la plus nette les raies caractéristiques Liα, Kα, Kβ et Naα. Cet essai a été fait sur quelques décigrammes de matière seulement.

Je n'ai pu constater sur une aussi minime quantité la présence des nouveaux métaux.

Ces quelques exemples montrent quels secours la lithologie doit attendre de l'analyse spectrale.

II. — Eaux minérales.

Bourbonne-les-Bains. — Vichy. — Mont Dore. — Contrexéville. — Pont-à-Mousson. — Salins.

La détermination exacte et complète des éléments contenus dans une eau minérale est, sans contredit, l'un des problèmes les plus délicats que puisse se proposer la chimie analytique. Dans la plupart des cas, les substances qu'on recherche dans une eau s'y trouvent en proportions si faibles, qu'il faut opérer, pour les y déceler, sur des quantités considérables d'eau, et souvent même elles échappent au chimiste le plus habile. La méthode de MM. Kirchhoff et Bunsen a mis en évidence cette assertion, en nous démontrant dans un grand nombre d'eaux minérales la présence de corps qu'on n'y avait pas soupçonnés jusqu'ici. L'hydrologie sera redevable à l'analyse spectrale des plus grands progrès; on découvrira chaque jour dans les eaux minérales des substances qu'on n'y avait jamais trouvées, et les nouveaux moyens d'investigation jetteront sans nul doute une

Digitized by Google

vive lumière sur la nature de ces eaux, et peut-être même sur leur action thérapeutique.

Il est une remarque que j'ai faite bien souvent dans le cours de mes recherches et sur laquelle je désire insister tout d'abord. On sait, depuis les belles observations de M. Chevreul, qu'en précipitant une matière au sein d'une liqueur tenant des sels en dissolution, il y a, par entraînement mécanique, par suite de l'*affinité capillaire*, pour me servir de l'heureuse expression de M. Chevreul, emprisonnement dans le précipité des sels dissous dans l'eau; l'analyse spectrale nous fournit une preuve directe et des plus concluantes des faits si bien observés par l'illustre professeur du Muséum. Je me suis assuré, en examinant fréquemment dans le cours des lavages à l'eau bouillante un précipité d'alumine, par exemple, obtenu dans un liquide contenant de faibles quantités de lithine, que les lavages, quelque temps qu'on les prolonge, n'arrivent pas à enlever complétement cette dernière substance; la raie Li α persiste après plusieurs jours de contact du précipité avec de l'eau constamment renouvelée. Il en est de même pour la chaux, la potasse, etc. Si la belle méthode d'analyse de M. H. Sainte-Claire Deville, fondée, comme on le sait, sur l'emploi exclusif de réactifs volatils ou complétement fixes et sur la suppression, dans tous les cas où cela est possible, des précipitations au sein des liquides, avait besoin d'un argument nouveau en sa faveur, le seul fait que je vais indiquer établirait son incontestable supériorité sur toutes les autres. En effet, dans l'analyse du même mélange, l'alumine séparée par le procédé de M. Deville et l'alumine obtenue par précipitation à l'aide de l'ammoniaque, toutes choses égales d'ailleurs, se trouvent à des degrés de pureté très-différents, comme il est aisé de s'en convaincre à l'aide du spectroscope. Tandis que la première ne donne absolument aucun spectre, la seconde présente les raies de

Digitized by Google

la chaux, de la potasse ou de la lithine, suivant les matières d'où elle provient. La même observation s'applique également à la silice.

Toutes les analyses d'eaux minérales sont à reprendre, quelque soin qu'aient apportés à les faire les chimistes auxquels on les doit. L'impossibilité dans laquelle on se trouve d'attribuer avec certitude à tel ou tel corps plutôt qu'à tel autre les effets thérapeutiques encore si obscurs d'une eau minérale, rend indispensable un nouvel examen des eaux minérales à l'aide de l'analyse spectrale.

Pour ma part, j'ai étudié à ce point de vue quelques-unes des sources importantes de la France, et il n'y a pas de doute qu'on n'arrive à des résultats intéressants en étendant ces recherches à nos principales stations d'eaux minérales.

Bourbonne-les-Bains (Haute-Marne).

On connaît cinq analyses complètes de l'eau de Bourbonne-les-Bains. La première remonte à 1809; la dernière a été faite en 1848 par MM. Mialhe et Figuier. Il n'est pas nécessaire d'entrer ici dans les détails de ces analyses, et je me bornerai à indiquer, sous forme de tableau, les divers éléments qu'on a rencontrés dans ces eaux, la date de leur découverte et le nom des chimistes qui les ont signalés pour la première fois.

1. Chlore	1809.	Bosc et Bézu.
2. Sodium		
3. Calcium		
4. Acide sulfurique		
5. Acide carbonique combiné		
6. Magnésie	1822.	Athénas.
7. Fer		
8. Brome	1827.	Desfosses et Roumier.
9. Potassium		
10. Silice	1848.	Mialhe et Figuier.
11. Alumine		

Digitized by Google

A ces corps simples, il faut ajouter les quatre suivants :

12. Iode..... 1852. Garreau.
13. Arsenic.... 1859. Chevallier.
14. Manganèse. 1860. Pressoir. (M. Millon l'a trouvé dans les boues.)
15. Cuivre .... 1860. Béchamp. (M. Pressoir l'a trouvé dans les boues.)

D'après l'analyse la plus récente, celle de MM. Mialhe et Figuier, 1 litre d'eau de la source des bains civils contiendrait environ $0^{gr},120$ de chlorure de potassium (*).

L'analyse spectrale m'a fait découvrir dans l'eau de Bourbonne quatre nouvelles substances : la lithine, la strontiane, le rubidium et le cœsium.

a. Lithine et *Strontiane.* — Il suffit d'introduire dans la flamme de l'appareil un fil de platine humecté d'eau de Bourbonne, et de répéter deux ou trois fois cette opération pour voir apparaître la raie Li α avec son éclat si remarquable. On voit en outre la raie Na α et, très-faiblement, les raies Ca α et Ca β.

10 litres d'eau de Bourbonne ont été réduits par évaporation lente dans une capsule de platine à n'occuper plus qu'un volume d'un demi-litre. Après refroidissement, on a décanté l'eau mère; le résidu des sels les moins solubles pesait environ 60 grammes. L'eau mère et les sels déposés ont été examinés à part.

1. *Sels.* — Après avoir séparé la plus grande partie du chlorure de sodium, on a humecté la masse avec de l'acide chlorhydrique, puis on l'a examinée au spectroscope. Elle a

(*) MM. Mialhe et Figuier ont indiqué $0^{gr},129$ de sulfate de potasse par litre.

Digitized by Google

présenté les raies suivantes :

Liα, très-intense,
Srα, Srβ, Srγ, Srδ, très-vives,
Caα, Caβ, Caγ,
Kα, Kβ, cette dernière faible.

2. *Eau mère.*— L'eau mère introduite directement dans la flamme de l'appareil donne les raies de la soude, de la lithine et la raie Kα très-visibles; la raie violette de la potasse n'apparaît pas : je reviendrai plus tard sur l'absence de cette raie que j'ai constatée plusieurs fois.

L'eau mère a été débarrassée, par le carbonate d'ammoniaque pur, de la chaux, de la lithine et de la strontiane; la liqueur filtrée a été évaporée à siccité après addition d'acide chlorhydrique et chauffée avec précaution jusqu'à volatilisation complète des sels ammoniacaux. Le résidu, repris par l'eau, a été précipité par le bichlorure de platine. Le chloroplatinate introduit dans la flamme, avant lavage à l'eau bouillante, a manifesté les raies Kα, Kβ, Csα, Csβ, Rbα, Rbβ, Rbγ, Rbδ, de la manière la plus nette. Le précipité de platine fourni par l'eau de Bourbonne est donc relativement très-riche en cœsium et en rubidium.

Cette circonstance m'a engagé à me rendre à Bourbonne-les-Bains, afin de préparer des eaux mères pour pouvoir étudier les nouveaux métaux dont on ne connaissait à ce moment (août 1861) aucune source abondante. Là, grâce au concours empressé de M. le médecin principal Cabrol, médecin en chef de l'hôpital militaire, de M. le Dr Tamisier, son adjoint, et de M. le Dr Renard, inspecteur des eaux, j'ai pu réduire rapidement au dixième environ plusieurs hectolitres d'eau. L'évaporation a été faite dans un vase en cuivre étamé de la contenance de 90 litres (*).

(*) L'étude complète de l'eau de Bourbonne fera l'objet d'un travail à part que je n'ai pu encore terminer, la recherche des nouveaux métaux alcalins m'ayant détourné, pour un temps seulement, de l'analyse des eaux de cette

Digitized by Google

Pour doser le rubidium et le cœsium, j'ai opéré sur 1 litre d'eau mère correspondant à 10 litres d'eau des bains civils. J'ai concentré cette première eau mère de manière à la réduire à 250 centimètres cubes; après refroidissement, j'ai décanté la liqueur et je l'ai précipitée incomplétement et à chaud par le bichlorure de platine. Le précipité, lavé à l'alcool et desséché, pesait $1^{gr},029$ (A). Les sels ont été lavés à froid avec une petite quantité d'eau, et l'eau de lavage réunie à la liqueur incomplétement précipitée par le bichlorure de platine. J'ai versé une nouvelle quantité de ce réactif dans le mélange des deux liqueurs, ce qui m'a donné un précipité qui, lavé à l'alcool et desséché, pesait $1^{gr},260$ (B). Le précipité A était très-riche en cœsium et en rubidium, il contenait à peine de potassium; le sel B, au contraire, consistait presque exclusivement en chloroplatinate de potassium.

Les deux précipités ont été lavés séparément à plusieurs reprises avec de très-petites quantités d'eau bouillante et l'on a prolongé le lavage jusqu'à ce que la raie $K\alpha$ fût devenue presque imperceptible. Le chloroplatinate de cœsium et de rubidium, qu'on pouvait alors considérer comme sensiblement pur, pesait en tout $1^{gr},125$.

Pour déterminer les quantités respectives de rubidium et de cœsium contenues dans 1 litre d'eau de Bourbonne, j'ai précipité les eaux mères, préparées comme je l'ai dit plus haut, par le bichlorure de platine, de manière à obtenir 20 grammes environ d'un mélange de chloroplatinates de rubidium, de cœsium et de potassium.

Ce mélange a été lavé d'abord à l'eau froide, puis à l'eau bouillante jusqu'à ce que les raies du potassium eussent à peu près complétement disparu. Le chloroplatinate double de

---

importante station thermale. J'utiliserai alors les documents précieux que je dois à l'obligeance de M. Walferdin, de M. Délaissement, garde-mine, et de quelques autres personnes dont le concours m'a été fort utile.

Digitized by Google

cœsium et de rubidium a été réduit par l'hydrogène, le résidu repris par l'eau et précipité de nouveau par le bichlorure de platine. Le dernier précipité, lavé encore à l'eau bouillante, pouvait, d'après le spectre qu'il donnait, être considéré comme exempt de potassium. J'ai employé, pour déterminer les quantités de rubidium et de cœsium contenues dans le résidu, la méthode qui a servi à MM. Kirchhoff et Bunsen pour évaluer la proportion de ces nouveaux métaux dans l'eau de Dürckheim.

J'ai opéré sur $5^{gr},468$ de sel de platine.

Par la réduction dans un courant de gaz hydrogène sec et pur, $5^{gr},468$ ont perdu $1^{gr},241$.

Posons

$$5^{gr},468 = A,$$
$$1^{gr},241 = B.$$

Le résidu contenait du platine pur et des chlorures neutres de cœsium et de rubidium. En désignant par x la quantité de chloroplatinate de rubidium, par y le poids du chloroplatinate de cœsium, on a

$$x + y = A,$$
$$\frac{2Cl}{Pt + Rb + 3Cl}\,x + \frac{2Cl}{Pt + Cs + 3Cl}\,y = B;$$

d'où l'on tire

$$x = 35,4975\,B - 7,65588\,A,$$
$$y = 8,6559\,A - 35,4975\,B.$$

Si, dans la formule, on remplace A et B par leurs valeurs, on obtient les nombres suivants, qui représentent la composition du précipité :

Chloroplatinate de cœsium.....	3,279
Chloroplatinate de rubidium....	2,189
	5,468

Digitized by Google

En laissant de côté le chlorure de platine, on trouve que 100 parties du mélange des deux chlorures alcalins contiennent (*) :

Chlorure de rubidium.....	36,47
Chlorure de cœsium.....	63,53
	100,000

Un calcul très-simple montre que 10 litres d'eau minérale de Bourbonne-les-Bains renferment :

Chlorure de cœsium.....	$0^{gr},325$
Chlorure de rubidium.....	$0^{gr},187$

soit, pour 1 litre, $0^{gr},032$ de chlorure de cœsium et $0^{gr},019$ de chlorure de rubidium.

Le précipité obtenu par le bichlorure de platine dans l'eau mère, de 10 litres, pesait en tout..... $2^{gr},289$

Si de ce poids on retranche le poids du chloroplatinate double de cœsium et de rubidium.... $1^{gr},125$

Il reste..... $PtCl^3KCl = 1^{gr},164$

$1^{gr},164$ de chloroplatinate de potassium correspond à $0^{gr},341$ de chlorure de potassium..

1 litre d'eau de Bourbonne contiendrait, d'après cela,

	gr
Chlorure de potassium.....	0,034
Chlorure de cœsium.....	0,032
Chlorure de rubidium.....	0,019
En tout chlorures alcalins.....	0,085

MM. Mialhe et Figuier ont trouvé, dans l'eau de la source que j'ai analysée, $0^{gr},120$ de chlorure de potassium par litre (**). Comme on le voit, l'analyse spectrale m'a fait

(*) Cs = 123,35, Rb = 85,4.

(**) Je ferai remarquer à ce sujet qu'au moment où j'ai pu me rendre à

Digitized by Google

découvrir dans cette eau deux métaux qui y existent en plus forte proportion que le potassium, et que les procédés analytiques ordinaires devaient nécessairement faire toujours confondre avec ce dernier.

Je dois ajouter que le dosage que je viens de décrire n'est qu'approximatif, et que, de plus, la méthode que j'ai suivie ne permet pas de vérification ; mais je me propose de déterminer bientôt, sur des quantités d'eaux mères plus considérables et par des méthodes directes, la proportion de chacun des nouveaux métaux alcalins contenus dans l'eau de Bourbonne. Cette source est de beaucoup la plus riche en ces nouveaux corps, comme me l'écrivait M. Bunsen lui-même après avoir examiné le sel de platine que j'en ai retiré. Je doserai également la lithine qui existe dans ces eaux en proportion très-notable. Il y a, ce me semble, intérêt à compléter ce travail, dont il pourrait résulter quelques faits intéressants pour la thérapeutique, Bourbonne étant une des stations thermales les plus fréquentées.

Eau de Vichy.

J'ai eu à ma disposition 1 litre environ d'eaux mères représentant plusieurs milliers de litres d'eau de la Grande-Grille à Vichy. Cet échantillon, que je dois à l'obligeance de M. J. Lefort, m'a permis de constater très-aisément la présence de la lithine, du cœsium et du rubidium dans l'eau de Vichy. Je ne puis rien indiquer quant aux proportions de ces métaux, ne sachant en aucune façon la quantité d'eau dont l'évaporation a donné les eaux mères sur lesquelles j'ai opéré. Tout ce que je puis dire, c'est que le chloroplatinate que j'ai obtenu avec un demi-litre d'eau mère pesait un peu plus de

Bourbonne la pluie n'avait pas cessé de tomber depuis une quinzaine de jours, ce qui appauvrit ces eaux en matières minérales, comme on l'a toujours observé.

Digitized by Google

2 grammes et m'a paru contenir à peu près autant de cœsium que de rubidium. L'eau de Vichy est en tous cas beaucoup moins riche en cœsium et en rubidium que l'eau de Bourbonne. Je n'ai trouvé ni chaux, ni strontiane, ni baryte dans l'eau mère que j'ai analysée.

Eau du mont Dore.

M. J. Lefort a été chargé de faire à la Société d'Hydrologie un Rapport sur un travail complet entrepris, par la Commission d'analyse des eaux minérales, sur les eaux du mont Dore; il a bien voulu m'offrir d'examiner avec lui au spectroscope les résidus provenant de ses analyses.

Nous avons constaté d'une manière certaine la présence de la lithine et l'absence de la strontiane et de la baryte.

Dans le précipité platinique fourni par le résidu de 200 litres d'eau, nous avons reconnu l'existence d'une quantité assez notable de cœsium et de rubidium, en proportions à peu près égales.

Eaux de Salins (Jura).

Dans quelques centilitres d'eaux mères de Salins que j'ai eus à ma disposition, j'ai constaté la présence de la lithine et de la potasse et l'absence de strontiane, chaux, rubidium et cœsium.

J'ai examiné aussi des sels extraits des eaux de Salins que M. Becquerel, de l'Institut, m'avait remis; je n'y ai pas rencontré les nouveaux métaux.

Eau de Contrexéville (Vosges).

M. Germond de Lavigne m'a remis 2 litres environ d'eau mère provenant de l'évaporation de 200 litres d'eau faite, d'après mes indications, dans des vases en fonte émaillée.

Digitized by Google

J'ai trouvé dans ces eaux de la lithine, de la potasse en très-faible quantité; mais je n'ai pu y découvrir la présence de la strontiane, ni celle des deux nouveaux métaux.

Eau de la Fontaine-Rouge (Pont-à-Mousson, Meurthe).

J'ai analysé il y a quelques années (*) l'eau de la Fontaine-Rouge (riche en sulfate de magnésie); j'ai repris récemment l'analyse de cette source, en ce qui concerne les bases seulement, à l'aide du spectroscope. Cette eau contient, outre les substances que j'y avais trouvées déjà, de la strontiane et de la lithine; cette dernière base y existe en quantité assez notable.

L'eau mère provenant de la concentration de 50 litres d'eau a été précipitée par le bichlorure de platine, mais le sel obtenu ainsi est entièrement soluble dans une petite quantité d'eau bouillante et ne renferme pas de cœsium, ni de rubidium.

Je ne me dissimule pas combien les analyses que je viens de rapporter laissent à désirer; il faudrait faire des dosages des nouveaux métaux, de la lithine et de la strontiane pour pouvoir tirer des résultats énoncés plus haut des conclusions vraiment utiles à l'hydrologie. Je n'ai pu, à mon grand regret, me procurer jusqu'ici des quantités d'eaux mères suffisantes et provenant d'un volume déterminé d'eau naturelle. Cependant, il me semble possible dès à présent de tirer quelque parti des analyses consignées dans les pages qui précèdent; elles démontrent, je crois, les faits suivants :

1° La lithine est une des substances les plus répandues dans la nature; les eaux minérales de nature et d'origine les plus diverses en renferment.

(*) *Voir* ces *Annales*, t. LX, p. 479 et suiv.

Digitized by Google

2° Les eaux de Bourbonne-les-Bains contiennent des proportions de cœsium et de rubidium qui ne sont pas négligeables, et peut-être, lorsque l'action physiologique des nouveaux métaux alcalins sera connue, pourra-t-on leur attribuer quelque part dans l'action des eaux de Bourbonne.

3° Les eaux de Vichy et celles du mont Dore, si différentes par leur température et leur composition chimique, renferment également du cœsium, du rubidium et de la lithine, bien qu'en proportions beaucoup plus faibles.

4° Enfin, dans les eaux minérales, comme dans les minéraux eux-mêmes, la présence des nouveaux métaux est constamment liée à celle de la lithine, comme l'ont annoncé MM. Kirchhoff et Bunsen. Je montrerai plus loin qu'il n'en est pas ainsi dans le règne végétal.

III. — Eau de mer. — Sels gemmes et produits qui s'y rattachent.

Eau de l'Océan.

Je dois à l'obligeance de M. Ch. Sainte-Claire Deville d'avoir pu examiner trois échantillons d'eau de l'Océan, recueillis dans des parages déterminés très-éloignés les uns des autres, et présentant par cela même un intérêt spécial.

Cette eau a été rapportée par M. le capitaine Guérin (*).

(*) Voici la copie de la lettre du capitaine Guérin à M. le Commissaire de l'Inscription maritime à Bordeaux :

Paris, le 5 août 1859.

A M. le Commissaire de l'Inscription maritime à Bordeaux.

Monsieur le Commissaire, j'ai signalé dans le Rapport de mer que j'ai eu l'honneur de vous remettre, il y a quelques jours, trois parages de

Digitized by Google

Les flacons, bouchés avec soin, sont arrivés intacts; l'eau est limpide, il ne s'est produit aucun dépôt dans les vases qui la contiennent. Je désignerai par des numéros d'ordre les échantillons que j'ai examinés.

Eau n° 1. Prise le 8 avril 1859. Hémisphère sud, latitude 16° 54′, longitude O. 6° 42′.

Détermination de la densité. — J'ai pris la densité de cette eau à la température de 18° centigrades, en déterminant exactement le poids d'un petit vase de Bohême plein d'eau distillée et le poids du même vase rempli d'eau de

---

l'Atlantique, d'où j'ai cru utile de rapporter de l'eau de mer; ces trois parages sont :

6 mai 1859. — Hémisphère Nord : latitude 17° 14′, longitude O. 40° 24′.
23 avril 1859. — Equateur : latitude 0° 00′, longitude O. 29° 39′.
8 avril 1859. — Hémisphère Sud : latitude 16° 54′, longitude O. 6° 42′.

Le 17e degré de latitude Nord et le 17° degré de latitude Sud représentent le milieu de la zone des alizés N.-E. et des alizés S.-E. C'est dans ces parages que, secondée par l'action d'un soleil vertical et par l'action incessante d'un vent qui souffle toute l'année, l'évaporation se développe avec toute l'énergie nécessaire pour aller au loin, sous forme de pluie, nourrir nos rivières et nos fontaines pendant l'été, tempérer la rigueur des climats du Nord pendant l'hiver. C'est aussi dans ces parages que les eaux de la mer sont *les plus salées*, et cette circonstance importe beaucoup aujourd'hui à l'*hydrographie*, car on sait que les sels de la mer sont *un des principaux agents de la circulation de l'Océan*. Le 0° 00′ latitude est le lieu où s'écoule le trop-plein de l'évaporation; c'est le lieu de la plus grande précipitation des pluies. L'eau y est relativement douce, et de vieux marins prétendent y avoir recueilli de l'eau buvable.

Ces lieux remarquables de la mer ont été trop peu étudiés encore, et les résultats qu'on peut attendre d'une connaissance approfondie du mouvement des eaux me paraissent trop importants pour qu'on puisse se dispenser de faire de nouvelles études. Je vous remets donc, Monsieur le Commissaire, trois flacons contenant trois échantillons d'eau de mer recueillie dans les trois parages cités. Dans le livre de Maury que vous m'avez remis se trouvent précisément des recommandations relatives à cet objet.

J'ai l'honneur, etc.

Signé Edouard Guérin.

Digitized by Google

mer. J'ai obtenu les nombres suivants ;

Poids de l'eau distillée à 18°.....	20^{gr},986
Poids du même volume d'eau de mer à 18°.	21^{gr},453
Densité de l'eau de mer.....	1,022

La richesse de cette eau en chlorure de sodium a été déterminée par le procédé de M. Mohr. La moyenne de deux analyses tout à fait concordantes m'a donné pour 1 litre de l'eau n° 1, 33^{gr},950 de chlorure de sodium.

100 centimètres cubes de cette eau ont été évaporés à siccité avec précaution, le résidu traité par l'acide sulfurique pur et concentré, puis on a de nouveau amené à siccité. Les sulfates ont été repris par l'alcool absolu et la solution alcoolique évaporée à sec et traitée de nouveau par l'alcool absolu. Le résidu de la dernière solution alcoolique introduit dans la flamme de l'appareil a fait naître immédiatement les raies Liα, Kα, Kβ et Na, caractéristiques de la lithine, de la potasse et de la soude. Dans le résidu des sulfates, j'ai pu constater la présence de la chaux.

Eau n° 2. Puisée le 23 avril 1859. Équateur, latitude 00°00′, longitude O. 29°39′.

Densité.....	1,022
Chlorure de sodium par litre.....	34^{gr},550

L'analyse spectrale m'a fourni des résultats absolument identiques à ceux que je viens de décrire pour l'eau n° 1.

Eau n° 3. Prise le 6 mai 1859. Hémisphère nord ; latitude 17° 14′, longitude O. 40° 24′.

Densité.....	1,022
Chlorure de sodium, par litre.....	36^{gr},270

Analyse spectrale : mêmes résultats que pour les deux précédentes.

Digitized by Google

L'eau de mer dans laquelle M. Bunsen a reconnu le premier la lithine, avait été recueillie sous 39° 14′ long. O., et 41° 41′ lat. N. Je n'ai pas pu constater dans les échantillons que j'ai examinés la présence de la strontiane, qu'on reconnaît très-aisément dans les incrustations des machines à vapeur alimentées par de l'eau de mer.

Eau de la mer Morte.

M. Delesse, maître de conférences à l'École Normale, m'a remis 1 litre environ d'eau de la mer Morte, rapportée par M. Rivière. 500 centimètres cubes de cette eau ont été réduits par concentration à 100 centimètres cubes environ. Le sel, qui s'est déposé pendant l'évaporation, a été examiné à part, ainsi que l'eau mère. J'ai constaté, par l'analyse spectrale, dans ces deux produits la présence de la chaux, de la potasse et de la lithine; les sels contenaient en outre de petites quantités de strontiane.

Le précipité obtenu par le bichlorure de platine est entièrement et promptement soluble dans l'eau bouillante. Examiné avant et pendant les lavages à plusieurs reprises, il n'a donné que les raies K α et Kβ. Cet essai, fait, il est vrai, sur une bien faible quantité de matière, indiquerait que l'eau de la mer Morte ne renferme pas de rubidium ni de cœsium.

Sels gemmes et produits des salines.

Je comprendrai dans ce paragraphe l'examen spectral des sels gemmes, des eaux mères des salines et des marais salants, ainsi que celui des produits secondaires des salines et de quelques minéraux qui accompagnent le sel gemme dans le sein de la terre.

Les matières que j'ai analysées sont de trois provenances

Digitized by Google

très-différentes; je décrirai dans l'ordre suivant les résultats de l'examen auquel je les ai soumises :

A. Sels et produits des salines de l'Est;
B. Produits des salines de Bayonne;
C. Sels et produits des marais salants du Midi.

A. *Salines de l'est de la France* (Saint-Nicolas-Varangéville).

Il existe dans les départements de la Meurthe et de la Moselle un nombre assez considérable de salines. Dans la plupart on exploite le sel en galeries; on livre à l'industrie et à l'agriculture le sel en blocs ou égrugé; le sel fin destiné à la consommation est préparé par dissolution et cristallisation.

Les substances sur lesquelles ont porté mes analyses proviennent presque toutes de la saline de Saint-Nicolas-Varangéville (Meurthe), que j'ai pu étudier dans tous ses détails et à plusieurs reprises, grâce à l'extrême obligeance de l'ingénieur distingué qui la dirige. M. Pfetsch, que je prie de recevoir ici tous mes remercîments, a mis à ma disposition les produits de cette belle usine, et j'ai pu, avec son concours, préparer des eaux mères et me procurer les matières dont l'examen m'a paru devoir être intéressant. Comme tout le sel gemme exploité dans le département de la Meurthe appartient au même banc, ce que je dirai des sels de Varangéville s'appliquera sans doute aux produits des autres salines de cette région.

La couche de sel aujourd'hui exploitée est la onzième en partant du sol; elle se trouve à 175 mètres de profondeur environ et sa puissance est de 5 mètres. Il y a quelques années, on extrayait le sel d'une couche supérieure, la 4e, située à 74 mètres seulement au-dessous du niveau du sol. Ces deux couches présentent, au point de vue chimique, une différence importante, signalée pour la première fois, je crois, par M. Becquerel. Le sel de la 4e couche contient des

Digitized by Google

quantités beaucoup plus notables de potasse que le sel de la 11ᵉ couche. On verra plus loin que cette remarque présente de l'intérêt au point de vue de la recherche des nouveaux métaux alcalins.

Le sel de la 4ᵉ couche est accompagné de gypse, de karsténite, de glaubérite et de polyhalite; ces deux dernières espèces paraissent manquer complétement dans la 11ᵉ couche, située comme la 4ᵉ au milieu des marnes.

Sels et minéraux de la 4ᵉ couche.

On rencontre dans cette couche du sel à des états de pureté très-différents. Il y a trois variétés bien distinctes : le sel blanc, le sel gris et le sel rougeâtre.

Le premier est du chlorure de sodium presque chimiquement pur; l'analyse spectrale, pas plus que les réactifs ordinaires, n'y décèle de substances étrangères.

Sel gris. — Ce sel doit sa couleur à un mélange d'argile; il contient, en outre, de petites quantités de sulfate de chaux.

Sel rougeâtre. — J'ai dosé le chlore, l'acide sulfurique et la chaux.

On a dissous 100 grammes de sel dans l'eau distillée, de manière à obtenir 1 litre de dissolution à 17° centigrades; la partie insoluble recueillie à part a été séchée : elle pesait $1^{gr},02$.

On a dosé le chlore à l'aide d'une liqueur titrée d'azotate d'argent; deux dosages parfaitement concordants ont donné, pour 100 grammes de sel employé, $55^{gr},138$ de chlore, correspondant à $91^{gr},09$ de chlorure de sodium.

100 grammes de sel ont fourni $1^{gr},996$ de sulfate de baryte et $0^{gr},433$ de chaux; on n'a pas trouvé de magnésie. En supposant l'excès d'acide sulfurique dosé, combiné à la soude, on aurait, pour la composition de cet échantillon,

Digitized by Google

les nombres suivants :

	gr
Chlorure de sodium.....	91,09
Sulfate de soude.....	0,13
Sulfate de chaux.....	1,05
Matières insolubles.....	3,03
Eau et matières non dosées..	4,70
	100,00

10 kilogrammes environ de sel de la 4e couche ont été dissous dans l'eau ; la dissolution filtrée a été concentrée et l'on a enlevé le chlorure de sodium au fur et à mesure qu'il se déposait ; la liqueur a été ainsi réduite à 150 centimètres cubes environ. Cette eau mère a été précipitée par le bichlorure de platine ; on a obtenu quelques décigrammes de sel double de platine qui, examiné dans le spectroscope, n'a donné absolument que les raies du potassium. Un premier lavage, avec une très-petite quantité d'eau bouillante, a suffi pour le dissoudre entièrement. Comme on n'exploite plus cette couche, il ne m'a pas été possible de me procurer des eaux mères, provenant d'une quantité suffisante de sel gemme, pour m'assurer d'une manière définitive s'il renferme ou non les nouveaux métaux alcalins.

J'ai fait l'analyse spectrale de ce sel de la manière suivante : Dans la dissolution de 100 grammes de sel environ j'ai précipité la chaux par du carbonate d'ammoniaque pur ; le précipité, convenablement lavé, a été dissous dans une petite quantité d'acide nitrique pur, le nitrate évaporé à consistance sirupeuse et examiné au spectroscope ; il m'a donné les raies Caα, Caβ et Caγ, et la raie Srδ faible. J'ai alors évaporé à siccité les nitrates, et le résidu a été repris par l'alcool absolu ; après avoir chassé l'alcool, on a de nouveau examiné le résidu qui a donné la raie Srδ de la manière la plus nette. La lithine manquait complétement.

Glaubérite. — Cette matière, qu'on rencontre exclusive-

Digitized by Google

ment dans la 4e couche, est englobée dans le sel gemme; elle est associée à de la karsténite. On distingue, par un examen attentif, deux substances bien différentes: l'une amorphe à cassure vitreuse, la polyhalite; l'autre brillante, lamelleuse, facilement clivable, la glaubérite. Cette dernière a seule été analysée complétement; elle est rouge brique, très-peu soluble dans l'eau, même à la température de l'ébullition.

23gr,65 de matière brute, mélange de glaubérite et de polyhalite, finement pulvérisée et tamisée, ont été dissous dans l'eau distillée, ce qui a exigé plusieurs jours de digestion à la température de l'ébullition. Ils ont laissé un résidu rouge-brique, terne, complétement insoluble dans l'eau bouillante, même en présence de l'acide azotique. Le résidu, préalablement calciné, pesait..... 0gr,100

Il s'est dissous en partie dans l'acide chlorhydrique concentré, la partie insoluble pesait, après lavage et calcination..... 0gr,050

La liqueur chlorhydrique présentait tous les caractères du perchlorure de fer; le résidu insoluble, toujours coloré en rouge, était constitué par de l'argile très-siliceuse. La glaubérite analysée laisse donc, pour 100 grammes, un résidu insoluble pesant 0gr,432, et formé de parties égales d'oxyde de fer et d'argile.

La couleur rouge persistante de ce résidu m'a engagé à y rechercher le vanadium. Pour cela, dans du carbonate de soude pur, en fusion dans un creuset de platine, j'ai versé 1 gramme environ de ce résidu insoluble; après avoir agité pendant quelques instants, j'ai laissé refroidir la masse, qui a ensuite été reprise par l'eau; après avoir filtré, j'ai ajouté à la liqueur quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque : il ne s'est manifesté aucune coloration, ce qui semble indiquer l'absence du vanadium.

L'analyse complète de la matière a été faite sur 1gr,991

Digitized by Google

par la méthode de M. H. Sainte-Claire Deville; elle m'a donné les nombres suivants :

	gr	En centièmes.
Matière insoluble....	0,005	0,25
Chaux.....	0,378	19,03
Soude.....	0,449	22,60
Magnésie.....	0,029	1,45
Chlore.....	0,088	4,43
Acide sulfurique. ...	1,072	53,52
	2,021	101,28

On peut supposer les acides et les bases combinés de la manière suivante :

	gr	
CaO, SO^3.....	0,918	49,65
NaO, SO^3.....	0,850	46,03
MgO, SO^3.....	0,080	4,32
NaCl.....	0,148	»
	1,994	100,00

La matière opaque à cassure vitreuse qui recouvre la glaubérite a été soumise à l'analyse spectrale. Pour cela, on a dissous dans l'eau bouillante une centaine de grammes de cette substance finement pulvérisée; après avoir filtré, on a versé du carbonate d'ammoniaque dans la liqueur; le précipité, lavé avec soin, a été dissous dans l'acide chlorhydrique et la dissolution des chlorures amenée presque à siccité. Examiné dans le spectroscope, ce mélange a présenté les raies $Na\alpha$, $Ca\alpha$, $Ca\beta$, $Ca\gamma$, $Li\alpha$, $Sr\delta$ et $K\alpha$. Les raies de la chaux dominent les autres par leur intensité; la raie $Li\alpha$ est très-visible, les raies $Sr\delta$ et $K\alpha$ sont faibles. On a évaporé les chlorures à siccité, puis on a repris par l'alcool absolu; la raie $Li\alpha$ est devenue très-intense. Les chlorures insolubles dans l'alcool (KCl, CaCl) sont dissous dans l'eau et la dissolution précipitée par le bichlo-

Digitized by Google

rure de platine. La petite quantité de chloroplatinate ainsi obtenue est examinée dans l'appareil, on n'aperçoit que les raies de la potasse. Le sel est d'ailleurs très-facilement dissous par un premier lavage à l'eau bouillante; il ne renferme donc ni rubidium ni cœsium.

Sels de la 11e couche.

J'ai examiné deux variétés seulement des sels qu'on rencontre dans cette couche; comme dans les précédents échantillons, je me suis contenté de doser le chlore, l'acide sulfurique et la chaux, l'analyse complète de ces sels ne présentant aucun intérêt pour le but que je me proposais. Le sel indiqué sous le n° 1 est grenu, d'une structure toute particulière; il semble s'être déposé brusquement et constitue une couche de 30 centimètres de puissance qui repose immédiatement au-dessus de la marne qui sert de plancher à la galerie. Le sel n° 2 est le sel exploité communément et dont j'étudie plus loin les eaux mères.

Sel n° 1.

	gr
Na Cl	91,16
Ca O SO^3	0,80
Na O, SO^3	0,03
Matière insoluble	3,15
Eau et matières non dosées	4,86
	100,00

Sel n° 2.

	gr
Na Cl	89,06
Ca O, SO^3	1,77
Matière insoluble	3,32
Eau et matières non dosées	5,85
	100,00

Digitized by Google

L'analyse spectrale a décelé dans la chaux séparée de ses variétés de sels, et traitée comme je l'ai dit plus haut, des traces très-appréciables de strontiane. J'ai également reconnu la présence de la strontiane dans le sel rouge fibreux dont on rencontre quelques filons dans la 11ᵉ couche, ainsi que dans les gypses et les dolomies qui accompagnent le sel gemme dans le gisement qui nous occupe.

Eaux mères et produits du raffinage du sel.

Les matières provenant du traitement des sels gemmes que j'ai soumises à l'examen spectral sont de trois sortes : 1° eaux mères des poêles de concentration; 2° croûtes calcaires formant les dépôts d'inscrustation de ces poêles; 3° sel schlotteux enlevé dans le courant des manipulations.

a. *Eaux mères.* — M. Pfetsch, ingénieur-directeur de Saint-Nicolas-Varangéville, a installé d'une manière parfaite l'exploitation de la mine de sel par l'eau. Une machine à colonne d'eau d'une disposition particulière, due à cet ingénieur, descend de l'eau douce dans la mine et remonte de l'eau marquant 22 à 23° à l'aréomètre. Cette eau, qui a servi à séparer des blocs de sel gemme de trois en trois mètres environ, ce qui, en abrégeant le travail, permet de faire sauter à la mine des masses de sel considérables relativement à la quantité de poudre employée, est amenée à sa sortie du puits dans des réservoirs où elle achève de se saturer. Elle est ensuite conduite dans des poêles d'évaporation, où elle est concentrée soit à feu nu, soit par de la vapeur circulant au-dessous de la poêle. C'est l'eau mère provenant d'une poêle à feu nu qui fonctionnait depuis trois semaines environ, que j'ai traitée. J'ai saliné moi-même dans un vase de cuivre étamé 200 litres de cette eau marquant 24° B. à la température de 15°; j'ai séparé dans le cours de l'évaporation 75 kilogrammes de sel et j'ai réduit à 4 litres les 200 litres d'eau; elle marquait alors

Digitized by Google

40° à l'aréomètre ; sa densité, déterminée directement à la température de 17° centigrades, a été trouvée égale à 1,410.

La présence du brome peut être très-facilement constatée dans cette eau, mais je n'ai pu y reconnaître celle de l'iode. Cette eau, examinée directement dans l'appareil, donne les raies Liα, Naα, Caα, Caβ, Caγ, Srδ de la manière la plus visible.

Pour rechercher le rubidium et le cœsium dans cette eau mère, j'ai procédé de la manière suivante :

200 centimètres cubes d'eau mère à 40° B. ont été précipités complétement par du carbonate de soude pur ; le précipité a été recueilli sur un filtre et lavé. On y a reconnu très-aisément la lithine et la strontiane. La liqueur limpide a été sursaturée par l'acide chlorhydrique pur, puis évaporée lentement et abandonnée au refroidissement. On a ainsi séparé la plus grande partie du chlorure de sodium qu'elle contenait. Dans cette dernière eau mère, on a versé du bichlorure de platine qui y a déterminé un précipité. Le chloroplatinate, lavé avec soin à l'eau froide et desséché, a été introduit dans la lampe du spectroscope. Il n'a donné que les raies du potassium ; on l'a ensuite lavé à plusieurs reprises avec de très-petites quantités d'eau bouillante, en examinant le résidu au spectroscope après chaque lavage. Les raies du potassium ont seules continué à apparaître. Le précipité s'est enfin dissous intégralement après un petit nombre de lavages. Je crois pouvoir conclure de là à l'absence du rubidium et du cœsium dans les sels de la 11e couche du banc de la Meurthe ; il est possible qu'il n'en soit pas de même du sel de la 4e couche, beaucoup plus riche en potasse, comme je l'ai indiqué plus haut. Malheureusement cette couche n'étant plus exploitée, je n'ai pu me procurer des eaux mères correspondant à une assez grande quantité de sel pour résoudre la question.

b. *Croûtes calcaires.* — Les incrustations qui se dépo-

Digitized by Google

sent au fond des poêles d'évaporation présentent la composition suivante :

	gr
Sulfate de chaux	49,1
Carbonate de chaux	32,5
Chlorure de sodium, eau, magnésie, etc...	18,4
	100,0

L'examen y a décelé la présence de la strontiane, accompagnée de traces de lithine.

c. *Sel schlotteux*. — Le schlott des mêmes eaux mères retient presque 80 pour 100 de sel marin et renferme en outre du sulfate et du carbonate de chaux. J'y ai trouvé :

Chlorure de sodium	77,2
Sulfate de chaux	5,9
Matières non dosées : eau, magnésie, etc.	16,9
	100,0

La lithine et la strontiane sont également visibles dans le schlott.

B. — *Salines de Villefranche. — Eaux mères des sels de Bayonne.*

M. Kuhlmann, de Lille, auquel la science et l'industrie doivent tant d'importants progrès, exploite à Villefranche une mine de sel gemme dont le gisement diffère de celui des mines de l'est de la France. Le sel, en ce point, est accompagné de gypse, d'ophites et d'un calcaire particulier que M. Dufrénoy suppose résulter du contact des gypses et des ophites (1).

M. Kuhlmann fait venir à Lille le sel brut extrait de

(1) Mémoire pour servir à une description géologique de la France, par MM. Dufrénoy et Élie de Beaumont, 1834; t. II, p. 157.

Digitized by Google

la mine de Villefranche et le raffine dans ses usines. Je dois à son obligeance d'avoir pu examiner les eaux mères ne donnant plus de sel marin par concentration. Après avoir réduit 50 centimètres d'eau mère au tiers de son volume environ, j'ai observé le liquide dans l'appareil et j'ai vu se manifester d'une manière intense les raies Liα, Naα, Kα et Kβ. L'analyse spectrale n'indique pas trace de chaux dans ces eaux mères.

J'ai versé du bichlorure de platine dans 50 centimètres cubes environ d'eau mère non évaporée de nouveau, et j'ai obtenu un abondant précipité qui, après deux lavages à l'eau froide alcoolisée, a été observé dans le spectroscope. Il m'a donné les raies Kα, Kβ, Rbα et Rbβ; il n'y avait pas d'apparence des raies Csα et Csβ. Deux lavages à l'eau bouillante ont suffi pour enlever en grande partie le chloroplatinate de potassium; le résidu présentait alors les raies Rbα, Rbβ avec une intensité extrême. Ces eaux mères sont donc riches en rubidium et ne contiennent pas de cœsium, au moins en quantité appréciable. Elles renferment assez de rubidium pour que j'aie pu songer un instant à les utiliser comme matière première pour l'extraction du nouveau métal, ce que j'aurais fait si je n'avais trouvé, comme on le verra plus loin, une source abondante de rubidium dans les salins de betterave.

Il me paraît intéressant de constater que, tandis que certains bancs de sel gemme renferment des quantités assez notables de rubidium associé à la lithine et au potassium, le nouveau métal fait complétement défaut dans les sels de l'Est de la France. Mais, je le répète, pour affirmer en toute certitude qu'il n'y a pas de rubidium dans les sels de l'Est, il faudrait pouvoir examiner les eaux mères des sels de cette région relativement riches en potasse, ce que je n'ai pu faire.

Digitized by Google

C. — *Eaux mères des marais salants du midi de la France.*

M. Lechâtelier, ingénieur en chef des mines, a mis obligeamment à ma disposition une trentaine de litres des dernières eaux mères (sels incristallisables) des marais salants du Midi. Ces eaux, résidus de l'extraction du chlorure de potassium, sont en grande partie constituées par des chlorure, iodure et bromure de magnésium. Elles n'ont reçu d'autre application que leur emploi comme bains médicinaux. L'analyse spectrale n'y a décelé que la présence de la soude. Elles ne contiennent en quantités appréciables ni chaux, ni lithine, ni potasse. Elles sont également complétement dépourvues de rubidium et de cœsium. Il semble cependant au premier abord que la mer, réceptacle des eaux de lavage du globe entier, si l'on peut s'exprimer ainsi, doit contenir à peu près tous les corps qu'on rencontre dans le sein de la terre, ceux surtout qui, comme le lithium, le rubidium et le cœsium, forment des composés extrêmement solubles. Aussi, avant de me prononcer définitivement sur cette question, je me propose d'examiner, dès que j'en aurai la possibilité, la série des produits extraits des eaux de la mer par les procédés si remarquables que l'on doit à M. Balard.

Une vingtaine de kilogrammes de chlorure de potassium provenant des eaux de la Méditerranée ont été lavés méthodiquement, et le liquide fourni par cette opération a été soumis à l'analyse spectrale, qui n'y a fait découvrir aucun des métaux alcalins autres que le sodium et le potassium.

Enfin M. Boussingault m'a remis trois échantillons de sel recueillis par lui dans les singuliers puits de sel des Cordillères qui se sont fait jour à travers les terrains primitifs et qu'il a décrits dans le temps dans les *Annales de*

Digitized by Google

Chimie et de Physique. La petite quantité de matières que j'ai eue à ma disposition ne m'a pas permis d'y chercher avec quelque chance de succès les substances rares, qui ne peuvent en tous cas s'y rencontrer qu'en très-faibles proportions, d'après le résultat que m'a donné leur examen dans le spectroscope.

IV. — Salpêtres et produits qui s'y rattachent.

Résidus de la fabrication des salpêtres français. — Résidus belges. — Eaux mères des salpêtriers. — Nitrate de soude naturel.

Mon ami M. le capitaine Caron, directeur du laboratoire de chimie du Comité d'Artillerie, qui suivait avec intérêt mes recherches sur la diffusion des nouveaux métaux dans les matières alcalines, me proposa d'examiner à ce point de vue les résidus de la raffinerie de salpêtre de Paris, que sa position lui permettait de se procurer aisément.

Il eut l'obligeance de traiter, d'après mes indications, 1 kilogramme environ d'eau mère provenant du suintement des résidus par les temps humides. La liqueur provenant du lavage des sels fournis par l'évaporation à sec de ces eaux fut précipitée par le bichlorure de platine. Le chloroplatinate, lavé une vingtaine de fois avec de petites quantités d'eau bouillante, ne put se dissoudre entièrement. Le résidu desséché a été calciné au rouge sombre dans une capsule de platine, puis repris par l'eau pour séparer les chlorures du métal. La dissolution des chlorures évaporée à siccité donna quelques décigrammes d'un sel grisâtre que je soumis à l'analyse spectrale. J'observai les raies Csα, Csβ, Rbα, Rbβ de la manière la plus nette; les raies Rbγ, Rbδ étaient à peine visibles; les raies Kα et Kβ se voyaient moins que celles des nouveaux métaux.

A peu près au même moment, M. Melsens voulut bien

Digitized by Google

me faire parvenir quelques kilogrammes de résidus des salpêtres belges ainsi que quelques litres d'eau mère provenant du raffinage de ce produit.

Les résidus solides et les eaux mères convenablement traités me fournirent des chloroplatinates insolubles dans une petite quantité d'eau bouillante. Ces sels, examinés au spectroscope, donnèrent avec les raies Kα et Kβ, les raies caractéristiques du rubidium, *sans trace de cœsium;* de plus, je constatai l'absence complète de lithine dans les résidus solides et dans les eaux mères.

Certain de l'existence des nouveaux métaux dans les résidus de la fabrication des salpêtres, je me suis adressé à M. Maurey, directeur de la raffinerie de Paris, dans le but d'obtenir des quantités suffisantes de matières pour y doser le rubidium et le cœsium et les extraire si cela était possible. M. le Commissaire des Poudres et Salpêtres, dont le concours m'a été très-utile, m'a remis les matières suivantes :

1° Résidus solides de la campagne de 1861;

2° Résidus solides de la campagne de 1862;

3° Eaux mères provenant du dernier traitement des résidus de 1862;

4° Eaux provenant du suintement de ces résidus par les temps humides.

J'ai traité environ 15 kilogrammes de chacune des sortes de résidus solides; 10 litres d'eaux mères des résidus de 1862 et 1 $\frac{1}{2}$ litre seulement des eaux de suintement.

Avant d'indiquer les résultats auxquels m'a conduit l'analyse de ces diverses matières, je rappellerai en quelques mots comment on les obtient. L'État achète le salpêtre brut destiné à la fabrication de la poudre. Le salpêtre est dissous dans l'eau dans des vases en cuivre et soumis à des cristallisations répétées; il est additionné dans le cours du traitement d'une petite quantité de gélatine destinée à clarifier les liqueurs en entraînant mécaniquement les matières étrangères qui s'y trouvent en suspension. Le magma pro-

Digitized by Google

duit par cette addition de gélatine est recueilli sur des filtres à claire voie où il s'égoutte complétement. Il constitue alors ce que je désigne sous le nom de *résidus solides*. Ces résidus, qui contiennent encore des proportions variables de salpêtre, pouvant s'élever jusqu'à 6 ou 7 pour 100, sont traités de nouveau par l'eau bouillante, filtrés, et la dissolution évaporée laisse déposer la presque totalité du salpêtre qu'elle renferme : ce sont les eaux mères provenant de ce traitement dont M. Maurey m'a remis 10 litres environ.

a. *Résidus de* 1861.

Ils consistent principalement en chlorures, carbonates, sulfates et nitrates alcalins; ils renferment de petites quantités de cuivre et de fer; je n'y ai reconnu ni chaux, ni alumine, ni magnésie. Pour les débarrasser de la matière organique, du fer et du cuivre, je les ai fondus dans des vases en fonte. Comme toutes mes analyses portent sur les résidus calcinés, j'ai dû déterminer exactement la perte que font subir à ces résidus l'évaporation et la calcination.

J'ai pris

Résidus de 1861.....	$1^{kil},500$
Qui pesaient après calcination.....	$1^{kil},210$
La perte en eau et matières organiques correspond donc à.....	290^{gr}
Soit à 29 pour 100 environ.	

1 kilogramme de résidu fondu correspond à $1^{kil},240$ de résidu brut.

Après la calcination, la matière est très-blanche, sa dissolution est franchement alcaline. L'acide sulfhydrique, le sulfhydrate d'ammoniaque, l'ammoniaque, l'oxalate d'ammoniaque et le phosphate de soude n'y occasionnent aucun précipité.

Digitized by Google

Après avoir décomposé les carbonates par l'acide chlorhydrique et rendu la liqueur sensiblement acide, j'y ai versé du bichlorure de platine; le précipité abondant ainsi obtenu a été lavé deux ou trois fois avec de l'eau alcoolisée, puis examiné au spectroscope; il a donné les raies Naα, Kα, Kβ et des traces des raies Rbα, Rbβ. Deux lavages avec une petite quantité d'eau bouillante ont suffi pour faire apparaître très-nettement ces dernières. Des lavages répétés jusqu'à ce que les raies du potassium aient à peu près complétement disparu, n'ont pas fait naître les raies du cœsium. J'ai dosé le rubidium et le potassium de la manière suivante :

On a dissous dans l'eau distillée 20 grammes de résidu calciné; la liqueur filtrée a été rendue franchement acide par l'addition d'acide chlorhydrique pur, puis précipitée par le bichlorure de platine. Lorsque le précipité a été complétement rassemblé, on a décanté la liqueur surnageante et lavé à plusieurs reprises le précipité avec de l'alcool à 40° étendu de son volume d'eau. Le précipité desséché pesait $0^{gr},608$; il a été lavé à l'eau bouillante avec toutes les précautions indiquées par MM. Kirchhoff et Bunsen et essayé de temps à autre au spectroscope. Le résidu de chloroplatinate de rubidium, donnant des traces à peine visibles de potasse dans l'appareil, pesait $0^{gr},127$.

1000 grammes de résidu calciné renferment, d'après cela,

Chlorure de rubidium	$2^{gr},76$
Chlorure de potassium:...	$13^{gr},02$

1 kilogramme de résidu brut (non desséché) contient donc $2^{gr},22$ de chlorure de rubidium.

b. *Résidus de* 1862.

$1^{kil},500$ de résidu brut ont perdu par calcination 330

Digitized by Google

grammes. 1 kilogramme de résidu calciné correspond, par conséquent, à $1^{kil},280$ de résidu brut.

Le dosage de rubidium fait, sur 20 grammes de résidu calciné, par le procédé que je viens d'indiquer, a fourni les résultats suivants :

Chloroplatinate de rubidium et de potassium..	$1^{gr},687$

Ce précipité est composé de :

	gr
Chloroplatinate de rubidium.....	0,180
Chloroplatinate de potassium..	1,507

1 kilogramme de résidu calciné renferme donc :

	gr
Chlorure de rubidium....	3,74
Chlorure de potassium ..	18,40

1 kilogramme de résidu brut contient $2^{gr},92$ de rubidium.

Les résidus de 1862 sont, on le voit, plus riches en chlorure de rubidium que ceux de 1861, ce qui s'explique très-bien, si l'on songe que ces derniers sont depuis plus longtemps exposés à l'action de l'humidité de l'air, qui les appauvrit par les suintements qu'elle occasionne. Comme je le montrerai tout à l'heure, les eaux provenant de ce suintement sont près de trois fois plus riches en rubidium que les résidus dont je viens d'indiquer la composition.

c. *Eaux mères des résidus de* 1862.

1 kilogramme de ces eaux mères laisse par évaporation et calcination un résidu blanc pesant 476 grammes.

Le dosage du rubidium, effectué sur 60 grammes de ce résidu, a donné les résultats suivants :

Chloroplatinate de rubidium et de potassium.	$2^{gr},588$

Digitized by Google

Ce mélange est constitué par :

	gr
Chloroplatinate de rubidium..... ...	0,918
Chloroplatinate de potassium.....	1,670

D'après cela, 1 kilogramme de résidu calciné contient :

	gr
Chlorure de rubidium....	6,35
Chlorure de potassium...	8,06

1 kilogramme d'eau mère renferme donc $3^{gr},03$ de chlorure de rubidium.

d. *Eau s'écoulant des tas de résidus de l'année* 1862.

$1^{kil},500$ de cette eau fortement colorée par les matières organiques ont été calcinés dans un vase en fonte; ils ont laissé un résidu pesant 650 grammes.

Le dosage du rubidium, effectué sur 10 grammes de ce résidu, a donné les résultats suivants :

Chloroplatinate de rubidium et de potassium. $1^{gr},615$

Mélange composé de :

	gr
Chloroplatinate de rubidium....	0,165
Chloroplatinate de potassium...	1,450

1 kilogramme de résidu calciné renferme d'après cela :

	gr
Chlorure de rubidium.....	6,85
Chlorure de potassium. ...	44,18

1 kilogramme d'eau mère contient donc $2^{gr},97$ de chlorure de rubidium.

Je n'ai retrouvé de cœsium dans aucun des échantillons soit de résidus, soit d'eaux mères provenant de la raffinerie de Paris, bien que ce métal existât sans aucun doute

Digitized by Google

dans les eaux qui avaient été remises à M. le capitaine Caron ; je ne puis m'expliquer l'absence de ce métal dans les matières que j'ai analysées, qu'en admettant que l'échantillon d'eau mère remis à M. Caron n'avait pas la même origine que ceux que j'ai examinés depuis, ou que tout au moins il était le résultat de traitements différents des opérations qui ont fourni les résidus dont j'ai parlé. Je reviendrai sur ce point à propos du chlorure de rubidium extrait des salins de betterave, et peut-être pourrai-je en donner une explication satisfaisante.

L'existence du rubidium une fois constatée dans les résidus du raffinage du salpêtre, je résolus d'étudier les diverses matières qui servent à fabriquer le salpêtre, ainsi que les produits secondaires qui résultent de la purification de ce sel, afin de découvrir les substances qui apportent le nouveau métal dans les salpêtres bruts.

MM. Kirchhoff et Bunsen avaient annoncé qu'on ne rencontre ni l'un ni l'autre des nouveaux métaux dans le nitrate de soude du Chili. Le traitement de 30 kilogrammes environ de ce corps et l'examen des eaux mères qu'ils me donnèrent, m'ont conduit à la même conclusion. Je ne rencontrai dans les nitrates de soude bruts que des traces insignifiantes de potasse, sans lithine, cœsium ni rubidium. Je savais déjà, d'autre part, que les chlorures de potassium extraits des eaux de la mer ne contiennent ni rubidium, ni cœsium en quantité appréciable. Je dus songer tout naturellement à analyser le chlorure de potassium provenant des salins de betterave. J'appris par M. Maurey que presque tout le salpêtre livré depuis plusieurs années à la raffinerie de Paris était préparé avec du nitrate de soude du Chili et du chlorure de potassium extrait des betteraves.

M. Lefebvre, de Corbehem, mit à ma disposition tous les produits nécessaires pour étudier complétement la ques-

Digitized by Google

tion; grâce à son bienveillant accueil, j'ai pu, dans son importante usine, suivre la fabrication du salpêtre dans tous ses détails et examiner les produits dont l'étude m'a paru intéressante au point de vue particulier qui m'occupait. Je prie M. Lefebvre et M. Martel, jeune chimiste très-habile, attaché à son établissement, de recevoir mes remercîments pour le concours qu'ils m'ont prêté dans cette partie de mes recherches.

Je ne pourrais, sans sortir du cadre que je me suis tracé, rappeler ici les procédés de fabrication du nitrate de potasse; je me bornerai donc à indiquer ce que sont les eaux mères que j'ai examinées. Des lavages et des concentrations méthodiques, effectués à des températures différentes, permettent d'extraire des salins de betterave quatre produits principaux : du sulfate de potasse, du carbonate de potasse, du carbonate de soude et du chlorure de potassium.

Ce dernier, après avoir été purifié par cristallisation, sert à obtenir avec le nitrate du Chili, par double décomposition, du chlorure de sodium et du nitrate de potasse. On peut fabriquer annuellement à Corbehem 1000 à 1200 tonnes de salpêtre. La quantité considérable de matières premières mises en traitement pour cette fabrication donne différentes eaux mères qu'on n'a plus intérêt à traiter de nouveau pour en extraire spécialement telle ou telle substance; toutes ces eaux mères sont réunies, et leur volume, pour une fabrication de 1 million de kilogrammes de salpêtre, peut s'élever à 45 ou 50 hectolitres. Ces eaux mères contiennent encore un peu de salpêtre, de petites quantités de cyanures, des matières organiques, du soufre et de l'iode en proportion assez notable; enfin elles renferment des chlorures, des carbonates et des sulfates. Abandonnées à elles-mêmes pendant quelque temps, elles laissent déposer des cristaux de sulfate de magnésie. La présence simultanée de nitrates, de sulfures et de matières organiques

Digitized by Google

dans ces eaux ne permet pas de les évaporer à siccité à feu nu, car elles détonent violemment et leur explosion peut causer des accidents graves.

J'ai pensé que si le chlorure de rubidium se trouvait dans les matières traitées à l'usine de M. Lefebvre, il devrait en grande partie se concentrer dans ces eaux mères. L'analyse que j'en ai faite a confirmé mes prévisions. Il suffit, en effet, de précipiter par le bichlorure de platine quelques centimètres cubes de ces eaux, préalablement traitées par l'acide chlorhydrique, pour obtenir un sel de platine, qui, lavé à deux ou trois reprises à l'eau froide, donne manifestement dans l'appareil les raies du rubidium; de même que les résidus de salpêtre, ces eaux m'ont paru ne pas contenir de cœsium.

J'ai dosé le rubidium en opérant sur 100 grammes d'eau mère. Je l'ai étendue d'eau afin d'avoir une liqueur limpide et non visqueuse, et j'y ai versé du bichlorure de platine après avoir ajouté de l'acide chlorhydrique.

100 grammes d'eau mère ont donné $2^{gr},150$ de sel de platine.

Ce mélange renfermait :

Chloroplatinate de rubidium.....	1,140
Chloroplatinate de potassium.....	1,010

D'après cela, 1 kilog. d'eau mère contient $4^{gr},74$ de chlorure de rubidium, presque deux fois autant que l'eau mère la plus riche de la raffinerie de Paris. L'analyse spectrale de l'eau mère, faite en introduisant, dans la flamme de l'appareil, l'eau n'ayant subi encore aucun traitement, y a décelé la présence de traces de chaux; je n'y ai rencontré aucun indice de lithine ni de strontiane.

Il va sans dire que les chiffres que je viens de donner,

Digitized by Google

tant pour les résidus de la fabrication du salpêtre que pour ceux du raffinage du même produit, n'ont rien d'absolu, la richesse de ces matières en potasse et en chlorure de rubidium devant nécessairement varier avec les conditions de traitement des substances qui ont servi à les obtenir. Les résultats analytiques que j'ai transcrits ici peuvent cependant donner une idée des quantités de chlorure de rubidium contenues dans ces divers résidus. Des observations postérieures à ces analyses m'autorisent à penser qu'on peut regarder les nombres ci-dessus comme étant plutôt inférieurs que supérieurs à la teneur moyenne en chlorure de rubidium des sels et des eaux mères dont il s'agit. J'ai eu occasion également de constater qu'il faut, pour éviter de perdre du chlorure de rubidium par volatilisation, avoir soin de ne pas trop élever la température dans la calcination des résidus. Il est encore d'autres précautions à observer dans le traitement de ces matières; mais je me réserve d'en parler à propos de l'extraction en grand du chlorure de rubidium. La découverte du nouveau métal dans les eaux mères de la fabrication des sels de potasse à l'aide des salins de betterave m'a amené à le rechercher dans les salins eux-mêmes, ainsi que dans les cendres d'un certain nombre de végétaux. Je réunis dans le chapitre suivant l'ensemble des résultats que j'ai obtenus.

V. — Produits végétaux.

Salins de betterave. — Tabacs français et étrangers. — Cafés. — Thé. — Coca. — Raisins. — Cacao. — Colza. — Canne à sucre.

Les salins de betterave sont, comme on le sait, le produit de l'incinération du résidu laissé par la mélasse après

Digitized by Google

qu'on en a extrait l'alcool. Année moyenne, d'après les chiffres dont je dois la connaissance à M. Lefebvre, 1700 kilogrammes de betterave du nord de la France donnent 100 kilogrammes de sucre brut, plus 50 kilogrammes de mélasse. On retire de ces 50 kilogrammes de mélasse 12 litres d'alcool à 36° et le résidu incinéré fournit $5^{kil},500$ de salin.

En moyenne, on peut admettre pour la composition de ce salin (provenant des betteraves du Nord) les proportions suivantes :

Carbonate de potasse	34
Carbonate de soude	17
Chlorure de potassium	16
Sulfate de potasse	6
Matières insolubles : silice, phosphate, chaux, etc.	16
Eau	11
	100

Les salins des départements de l'Ain et de la Somme contiennent généralement de 42 à 44 pour 100 de carbonate de potasse.

Je n'ai pu, à mon grand regret, l'époque n'étant pas convenable, me procurer des échantillons de salins de diverses provenances. Je me propose de faire, au point de vue de l'analyse spectrale, l'examen comparatif de salins fournis par des betteraves cultivées dans des sols très-différents les uns des autres par leur constitution géologique et chimique; j'étendrai, si cela m'est possible, cette étude aux végétaux dans les cendres desquels j'ai trouvé le rubidium en proportion notable.

Salins de Corbehem.

Je désigne sous ce nom un échantillon de salin que m'a

Digitized by Google

remis M. Lefebvre et qui présente la richesse moyenne en potasse des salins du Nord.

Pour doser le rubidium j'ai dissous dans l'eau distillée 20 grammes de salin. La dissolution filtrée a été traitée par l'acide chlorhydrique pour transformer les carbonates en chlorures. On a concentré un peu la liqueur, on l'a portée à l'ébullition et l'on y a versé du bichlorure de platine également bouillant en quantité insuffisante pour précipiter toute la potasse. Par le refroidissement il s'est déposé un précipité qui, séparé de la liqueur par décantation, lavé à l'alcool, étendu de son volume d'eau et séché, pesait $1^{gr},787$; le précipité, lavé à l'eau bouillante avec toutes les précautions nécessaires, a laissé un résidu de chloroplatinate de rubidium pur pesant $0^{gr},090$.

1 kilogramme de salin contient d'après cela $1^{gr},87$ de chlorure de rubidium. Je me suis assuré, en complétant la précipitation du potassium dans le liquide séparé du premier dépôt de chloroplatinate, que tout le rubidium avait été précipité.

L'analyse spectrale du salin humecté par l'acide chlorhydrique y a décelé la présence de la chaux, de la soude et de la potasse et l'absence *complète* de lithine et de strontiane.

Salins de Quesnoy-sur-Deule, près Lille.

M. Corenwinder, auquel je dois d'avoir pu analyser un échantillon de salin de provenance certaine et les cendres de quelques végétaux dont je parlerai plus loin, m'a remis des salins provenant de betteraves récoltées sur ses terres et traitées dans son usine de Quesnoy.

Ce salin, blanc-grisâtre, spongieux, présente la composition moyenne des salins de bonne qualité.

J'ai dosé le rubidium en opérant sur 100 grammes et en observant les précautions indiquées plus haut. J'ai retiré

Digitized by Google

de 100 grammes de ce salin $0^{gr},456$ de chloroplatinate de rubidium pur. 1 kilogramme de salin renferme donc $1^{gr},89$ de chlorure de rubidium; je n'ai pas trouvé trace de lithine dans ce salin, l'analyse spectrale n'y fait reconnaître que la chaux, la soude et la potasse. Je noterai en passant le dégagement abondant d'ammoniaque qui se produit lorsqu'on dissout ce salin dans l'eau bouillante et le dégagement d'hydrogène sulfuré qui accompagne sa décomposition par l'acide chlorhydrique.

On voit d'après ces deux analyses que, pour les salins du nord de la France au moins, on peut admettre une richesse moyenne en chlorure de rubidium supérieure à $1^{gr},8$ par kilogramme. A l'aide de cette donnée, sachant que, année moyenne, dans les conditions ordinaires, un hectare de terre produit environ 45 000 kilogrammes de betteraves, on peut calculer aisément ce qu'un hectare de terre planté en betteraves cède annuellement à cette plante de chlorure de rubidium.

45 000 kilogrammes de betteraves fournissent 145 kilogrammes de salins contenant au minimum 260 grammes de chlorure de rubidium. Ce chiffre n'est pas sans importance, ne serait-ce que pour prouver qu'il existe dans le sol des quantités considérables d'un métal qui avait jusqu'ici échappé aux investigations de la chimie.

Si l'on calcule maintenant la proportion de potassium soustrait au sol par le même poids de betteraves, on trouve, en supposant tout le potassium combiné à l'état de chlorure, qu'un hectare de terre planté en betteraves perd chaque année 86 kilogrammes environ de chlorure de potassium. Les poids de chlorure de rubidium et de chlorure de potassium enlevés chaque année au sol par la betterave se trouvent donc dans le rapport de 260 à 86 000, soit de 3000 environ.

La betterave n'est pas la seule plante qui puisse s'assimiler le rubidium; j'ai recherché le nouveau métal dans

Digitized by Google

les cendres d'un certain nombre de végétaux et je l'ai rencontré dans plusieurs en proportions notables. D'autres, au contraire, bien que riches en potasse, ne contiennent pas du tout de rubidium.

Tabac de diverses provenances.

Deux savants distingués, M. E. Rolland, directeur général des Tabacs, et M. Schlœsing, directeur de l'École d'application des Tabacs, m'ont mis à même, grâce à leur précieux concours, de faire l'analyse spectrale de cendres de tabacs de provenances variées et bien connues. M. Schlœsing a bien voulu incinérer dans son laboratoire des feuilles de tabac choisies par lui dans les tabacs récoltés dans les pays suivants : Havane, Virginie, Algérie, Kentucky, Hongrie, Macédoine, département du Nord.

Ces cendres ont subi le même traitement que les salins de betterave ; leur analyse spectrale m'a donné les résultats que je réunis dans le tableau suivant, en y joignant les renseignements que je dois à M. Schlœsing sur la qualité des tabacs et leur richesse en nicotine.

ORIGINE.	USAGE.	QUALITÉ.	NICOTINE p. 100	POTASSE	LITHINE.	RUBIDIUM.	OBSERVATIONS.
Havane (1).	A fumer.	Tr.-bonne.	2 à 3	Beaucoup.	Tr.-visibl	Tr.-visibl.	Tr.-combustible.
Kentucky....	Id.	Bonne.		Abondante	Id.	Id.	
Virginie. ...	A priser.	Id.	6 à 7	Id.	Pas trace.	Id.	Id.
Algérie.....	A fumer	Mauvaise.	3 à 4	Peu	Tr.-visibl.	Id.	Incombustible.
Hongrie. ...	Id.	Tr.-bonne.	2	Abondante	Id.	Id.	Tr.-combustible.
Macédoine..	Id.	Tr.-mauv.	0	Peu.	Id.	Id.	Incombustible.
Lille (dép. du Nord). ...	Id.	Bonne.	6 à 7	Beaucoup	Beaucoup.	Id.	Fort.

(1) Résidu provenant de l'évaporation à sec des eaux de lavage des feuilles.

Digitized by Google

Comme on le voit, dans toutes les espèces de tabac examinées il y a de la lithine, sauf dans les cendres du Virginie, où je n'en ai pas vu trace.

Il ne paraît y avoir aucun rapport entre la présence du rubidium et la quantité de nicotine contenue dans le tabac, puisque le Macédoine, qui ne contient pas du tout de nicotine, est aussi riche en rubidium que les tabacs de Virginie et du département du Nord, qui renferment jusqu'à 7 pour 100 de cet alcaloïde.

Le rubidium se trouve probablement à l'état de sel organique (citrate ou malate) dans les feuilles du tabac.

La proportion du nouveau métal m'a paru très-variable dans les diverses espèces que j'ai examinées. Les cendres des tabacs de Macédoine, des environs de Lille et de la Havane m'ont semblé renfermer des proportions plus notables du nouveau métal que celles des autres espèces. N'ayant pu opérer que sur des quantités assez faibles de matière, je ne puis donner encore un dosage exact du rubidium. Cependant, d'après deux essais faits sur les cendres du Virginie et du Macédoine, je crois pouvoir avancer que la proportion de rubidium ne s'élève pas à 1 millième dans les cendres de ces tabacs. J'ai trouvé, par l'analyse spectrale, dans les cendres de toutes les espèces mentionnées plus haut, des quantités *variables* de soude, l'intensité de la raie Naα, toutes choses égales d'ailleurs, augmentant sensiblement lors de l'introduction dans la flamme d'un peu de cendres humectées d'acide chlorhydrique pur. Le tabac de Virginie notamment donne la raie Naα avec une intensité remarquable. Il ne me paraît plus possible, d'après cela, d'admettre, comme on le faisait jusqu'ici, l'absence complète de soude dans le tabac.

Digitized by Google

Cafés. — Thés. — Coca. — Cacao. — Canne à sucre. — Cendres de colza. — Fucus.

J'ai soumis à l'analyse spectrale les cendres provenant de l'incinération de ces divers végétaux. Le tableau suivant représente l'ensemble des résultats que m'a donnés cet examen.

MATIÈRES EXAMINÉES.	CENDRES p. 100.	POTASSE.	LITHINE.	RUBIDIUM.	OBSERVATIONS.
Café Moka.....	12	Abondante	Pas trace.	Abondant.	Ces cendres ont été obtenues par la calcination ménagée des végétaux préalablement desséchés à l'étuve.
— Martinique..	12	Id.	Id.	Id.	
— Java rouge..	11	Id.	Id.	Id.	
— Calcutta....	10	Moins.	Id.	Id.	
Thé Pekao.....	12	Béaucoup.	Id.	Moins.	
Colza (1)....	"	"	Id.	Pas trace.	
Cacao Para.....	14	Beaucoup.	Id.	Id.	
— Caracas....	14	Id.	Id.	Id.	
Canne à sucre (2).	"	Pas.	Id.	Id.	
Coca (3).....	"	Beaucoup.	Visible.	Tr.-visibl.	
Fucus..... ...	"	Pas.	Pas trace	Pas trace.	

(1) Carbonate de potasse fait à Corbehem avec des cendres de colza.
(2) Cendres remises par M. Corenwinder.
(3) Remis par M. Moreno-Mais, ex-chirurgien en chef des armées du Brésil.

Il résulte de cet ensemble d'analyses que les fruits du caféier et les feuilles du thé renferment du rubidium, tandis que les cendres de cacao, quoique très-riches en potasse, n'en contiennent pas trace; de plus, aucun des produits végétaux compris dans ce tableau, sauf la coca, n'a présenté les raies caractéristiques de la lithine. Je reviendrai un peu plus loin sur ce fait, qui mérite de fixer l'attention.

Tartres bruts. — Raisins.

Pour clore cette liste déjà un peu longue, il me reste à

Digitized by Google

dire quelques mots de l'examen spectral des eaux mères provenant de la fabrication de l'acide tartrique.

M. Kestner, de Thann, auquel on doit l'importante découverte de l'acide paratartrique, a mis à me procurer les matières nécessaires à mes recherches un empressement dont je lui suis très-reconnaissant. Je dois de plus à son gendre, M. Scheurer-Kestner, des renseignements intéressants sur le mode de traitement des tartres bruts.

Les produits de l'usine de Thann, que j'ai examinés, m'ont permis de constater d'une manière certaine la présence du rubidium dans les tartres qui proviennent des vins d'Alsace et de ceux du Midi, car les tartres bruts raffinés chez M. Kestner sont de provenances diverses. L'analyse spectrale des dernières eaux mères de la fabrication de l'acide tartrique y a décelé la présence de la potasse, de traces de lithine et de quantités de rubidium très-notables. De même que, pour les tabacs et les autres végétaux dont j'ai parlé précédemment, je ne saurais aujourd'hui indiquer la proportion exacte du rubidium contenu dans les tartres provenant du raisin.

Je me réserve de continuer mes recherches et de les compléter par l'analyse comparative des sols et des végétaux qui y croissent. Ce n'est que lorsque j'aurai pu déterminer à la fois dans les cendres des diverses parties des végétaux, et dans les terrains où ont crû ces derniers, les quantités de potassium, de lithium et de rubidium qui s'y trouvent, que je pourrai tenter de tirer une conclusion relativement au rôle de ces divers alcalis dans la végétation. Tout incomplètes que soient les analyses rapportées dans ce Mémoire, je crois cependant possible d'en déduire, au point de vue de la faculté d'assimilation des végétaux, quelques conséquences intéressantes.

Nous ne savons absolument rien sur les procédés à l'aide desquels un végétal, puisant dans le sol et dans l'atmosphère

Digitized by Google

de l'hydrogène, du carbone, de l'oxygène et de l'azote, forme, suivant sa nature, du sucre, de la nicotine, de l'amidon, etc. Le chimiste ne peut que constater la présence de ces composés; il ne lui est pas possible d'invoquer telle ou telle action physique ou chimique pour expliquer d'une manière plausible la formation de ces substances toujours identiques à elles-mêmes dans le même végétal, quelle que soit, ou à peu près, la nature du sol qui l'a nourri. Sous l'influence de la vie, par une action mystérieuse comme la plupart de celles qui se produisent au sein des organismes vivants, la belladone et la betterave, par exemple, croissant côte à côte dans le même champ, se nourrissant des mêmes éléments, vont donner l'une du sucre, l'autre un alcaloïde éminemment vénéneux, l'atropine. Les végétaux possèdent donc une faculté assimilatrice toute spéciale dont les réactions chimiques ne sauraient rendre compte et qui dépend de la vie. Non-seulement ils peuvent, avec quatre corps simples, carbone, hydrogène, oxygène et azote, donner naissance à une multitude de combinaisons différentes les unes des autres, mais ils savent choisir dans les éléments minéraux que renferme le sol ceux qui leur conviennent et laisser les autres. Cette faculté d'absorption est mise en évidence d'une manière curieuse par les analyses que j'ai rapportées plus haut, et sur la comparaison desquelles je désire insister un instant.

J'ai examiné, au point de vue de leur teneur en alcalis, les cendres de trois végétaux très-différents croissant dans le même sol; ce sont : la betterave, le tabac et le colza. Quatre métaux alcalins : le sodium, le potassium, le rubidium et le lithium, existent dans les terrains des environs de Lille où ont été récoltées les plantes dont je parle. En comparant les analyses rapportées précédemment, on voit que :

1° Le colza prend de la soude et de la potasse et pas trace de lithium ni de rubidium.

Digitized by Google

2° La betterave s'assimile le potassium, le sodium et des quantités notables de rubidium et laisse le lithium.

3° Enfin le tabac fixe du potassium, du rubidium et du lithium, et ne prend pas ou prend à peine de sodium.

Le café et le thé, comme nous l'avons vu, s'assimilent du rubidium et pas de lithium. La canne à sucre et le cacao ne prennent ni l'un ni l'autre de ces métaux. Une observation très-curieuse faite, au sujet de mes recherches, par M. Bunsen trouve naturellement sa place ici et vient confirmer ce que j'ai avancé sur la faculté d'absorption de certains végétaux. M. Bunsen m'écrivait il y a quelques semaines : « Je voulais vous envoyer pour vos recherches des cendres de végétaux qui ont crû sur un gisement de lépidolithe. Mais j'ai dû abandonner mon projet, parce qu'ayant recherché avec soin le rubidium dans la petite quantité de cendres qu'on m'avait remises comme échantillon, je n'ai pas trouvé de traces du nouveau métal. » Ainsi, chose très-remarquable, des plantes venues sur un terrain très-riche en rubidium n'en ont pas fixé dans leur organisme. Il est certain que ces végétaux, dont je ne connais pas le nom, n'étaient ni la betterave ni le tabac. Il y aura assurément de l'intérêt à faire des recherches dans cette voie, surtout avec l'admirable méthode dont nous disposons aujourd'hui.

Grâce à l'extrême sensibilité des procédés de l'analyse spectrale, il sera peut-être possible d'élucider en quelques points la fonction encore si obscure de l'absorption, en faisant croître dans des sols artificiels auxquels on aura ajouté les différents métaux alcalins, diverses espèces végétales. J'ai entrepris dans cette direction des essais dont je ne connais pas encore les résultats.

Les faits qui précèdent me paraissent mettre hors de doute l'existence dans le sein de la terre de quantités considérables de rubidium. D'où vient ce métal? Quels sont les minéraux qui en enrichissent le sol? C'est ce que nous

Digitized by Google

ne savons pas encore. Il est à peu près impossible d'admettre que les lépidolithes, le pétalite et la triphylline soient les seules espèces minérales riches en rubidium; déjà M. Schrötter en a signalé l'existence dans le mica de Zinnwald; moi-même, dans l'espoir de trouver un gisement abondant des nouveaux métaux alcalins, j'ai commencé des analyses d'un certain nombre de minéraux que m'avait remis, quelque temps avant sa mort, le savant éminent, le maître à jamais regrettable dont la science déplore la perte récente, M. H. de Senarmont. L'examen du feldspath ou de quelque autre minéral aussi commun nous fera sans doute découvrir une source abondante de rubidium dans les couches dont les produits de désagrégation constituent en majeure partie les sols argileux qui cèdent le nouveau métal à la betterave et au tabac.

Cuivre normal des végétaux.

En terminant, il me reste à dire quelques mots du cuivre normal des végétaux. Dans le cours des nombreuses analyses spectrales que j'ai faites au laboratoire de l'Ecole Normale depuis un an, j'ai fréquemment constaté la présence dans les régions verte et bleue du spectre de raies brillantes n'appartenant ni à la strontiane, ni à la baryte, ni à aucun des métaux alcalins. Après avoir été pendant quelque temps embarrassé par la présence de ces raies nouvelles pour moi, j'ai eu l'idée de comparer le spectre des cendres en question avec celui du cuivre, et j'ai reconnu la concordance des raies observées dans les végétaux avec les raies les plus brillantes du cuivre. Je ne saurais attribuer la présence de ces colorations vertes et bleues que j'ai observées très-nettement dans les cendres de presque toutes les espèces de tabac que j'ai examinées et dans celles de la betterave, qu'à l'existence de cuivre normal dans ces végétaux; car, dans la

Digitized by Google

crainte que le cuivre ne provînt des vases dans lesquels les incinérations avaient été faites, j'ai brûlé moi-même dans un vase parfaitement exempt de cuivre des feuilles de tabac et d'autres végétaux préalablement lavées, et j'ai constaté dans leurs cendres les raies dont je viens de parler.

Je signale ce fait, moins pour indiquer l'emploi qu'on peut faire du spectroscope pour reconnaître l'existence de petites quantités de cuivre, que pour éviter aux chimistes l'embarras dans lequel m'a placé pendant quelque temps l'apparition de raies étrangères à celles des métaux alcalins et alcalino-terreux. En effet, j'ai voulu apprécier directement la limite de sensibilité sur laquelle on peut compter dans la recherche du cuivre à l'aide de l'analyse spectrale, et j'ai reconnu que des quantités de ce métal dont on peut encore, d'une manière certaine, constater l'existence par le cyanure jaune de potassium ne sont pas appréciables dans le spectroscope; l'ammoniaque elle-même me paraît un réactif plus sensible que l'observation du spectre.

Après avoir énuméré les diverses sources nouvelles du rubidium et du cœsium, il me reste à décrire les sels que j'ai préparés avec le chlorure extrait des salins de betterave et des résidus de salpêtres. Je consacrerai à cette partie de mon travail un dernier chapitre.

VI. — Des sels de rubidium.

Extraction et préparation.

MM. Kirchhoff et Bunsen n'ont eu à leur disposition pour leur magnifique travail sur les nouveaux métaux qu'une trentaine de grammes environ de chlorures de rubidium et de cœsium; ils ont été assez habiles pour arriver avec cette faible quantité de matière à isoler les métaux, à en déterminer exactement l'équivalent et à préparer les sels les plus importants. Ils ont fait connaître les oxydes, carbonates, sulfates, nitrates et chlorures de cœsium et de

Digitized by Google

rubidium. Après avoir extrait des salins de betteraves, par les procédés que je décrirai plus loin, environ 400 grammes de chlorure de rubidium, j'ai dû songer à préparer quelques sels nouveaux de ce métal. Je dois dire tout d'abord que je n'ai pas tenté la réduction du métal. La seule raison qui a empêché jusqu'ici M. Bunsen de préparer du rubidium métallique en quantité suffisante pour en étudier les propriétés d'une manière complète, c'est le défaut de matière première. Aujourd'hui M. Bunsen possède assez de chlorure de rubidium pour effectuer la réduction du métal par un procédé quelconque, et je pense que c'est à lui seul qu'appartient de montrer le premier échantillon de rubidium métallique.

Je n'ai pas non plus déterminé l'équivalent de ce métal, M. Bunsen m'ayant écrit qu'il venait d'en faire deux nouvelles déterminations avec du chlorure tout à fait pur, parfaitement exempt de potassium, et que le nombre 85,36 auquel l'ont conduit ces analyses concorde exactement avec celui qu'il a donné dans le Mémoire inséré dans les *Annales* (1).

Je rappellerai seulement, à propos de l'équivalent des nouveaux métaux, le rapprochement suivant que j'ai indiqué en note dans ma traduction du deuxième Mémoire de MM. Kirchhoff et Bunsen, rapprochement qui me paraît intéressant :

$$\begin{aligned} 2\,Na - Li = K, &\quad (2\times 23) - 7 = 39,\\ 2\,K + Li = Rb, &\quad (2\times 39) + 7 = 85,\\ 2\,Na + K = Rb, &\quad (2\times 23) + 39 = 85,\\ Rb + K = Cs, &\quad 85 + 39 = 124. \end{aligned}$$

Je désirais indiquer les motifs qui ne m'ont pas permis

(1) Voir ces *Annales*, t. LXIV.

Depuis le moment où ce Mémoire a été rédigé, M. le Dr Piccard, du laboratoire d'Heidelberg, a publié sur le rubidium un travail dont j'aurai à parler un peu plus loin et dans lequel il fixe l'équivalent de ce métal à 85,41 d'après de nouvelles expériences.

Digitized by Google

de m'occuper du métal et de son équivalent, afin d'aller au-devant d'un reproche qu'on aurait pu me faire si j'avais gardé le silence à ce sujet.

A. *Extraction en grand du chlorure de rubidium.*

J'ai principalement utilisé deux matières pour préparer du chlorure de rubidium pur : les résidus de la raffinerie de salpêtre de Paris que M. Maurey m'a remis et dont j'ai indiqué le traitement p. 202 et suiv., et les eaux mères de l'usine de M. Lefebvre de Corbehem. J'insisterai ici seulement sur le traitement de ces dernières.

Ces eaux, comme je l'ai dit plus haut, sont constituées par le mélange de toutes les dernières eaux mères de l'usine; elles ne laissent plus déposer, par l'évaporation, de sels directement utilisables, et pour ne pas les perdre on les incinère avec de la sciure de bois; le salin fourni par cette opération, mélangé à des salins bruts, rentre dans le traitement.

8 hectolitres environ de ces eaux mêlées à de la sciure de bois et à une petite quantité de nitrate de soude ont été incinérés par les soins de M. Lefebvre; ils ont laissé un résidu pesant 420 kilogrammes qui, lessivé à chaud avec le moins d'eau possible, a donné une dissolution concentrée que l'on a évaporée sous mes yeux, à l'usine de Corbehem, de manière à la réduire à 1 hecto litre environ. Pendant l'évaporation, on a saliné à diverses reprises et l'on a retiré de la poêle environ 200 kilogrammes de sels consistant principalement en carbonates, chlorures et sulfates alcalins.

J'ai examiné à part les sels déposés et leurs eaux mères, et j'ai dosé le rubidium dans ces deux produits.

Sels déposés pendant l'évaporation.

On a dissous 50 grammes de sels dans l'eau distillée et l'on a filtré la liqueur qui a ensuite été portée à l'ébulli-

Digitized by Google

tion. On y a alors versé du bichlorure de platine en quantité insuffisante pour précipiter tout le potassium. Le chloroplatinate, lavé avec les précautions indiquées précédemment et ne donnant dans l'appareil que les raies du rubidium, pesait $0^{gr},337$, ce qui correspond à $0^{gr},140$ de chlorure de rubidium.

D'après cela, 1 kilogramme des sels déposés dans cette concentration renferme $2^{gr},81$ de chlorure de rubidium.

Eaux mères. — Les eaux mères séparées des sels et filtrées à travers une chausse marquaient 35° à l'aréomètre.

100 grammes de ces eaux ont fourni $1^{gr},841$ de chloroplatinate de rubidium correspondant à $0^{gr},765$ de chlorure de ce métal : par conséquent 1 kilogramme de ces eaux mères renferme $7^{gr},5$ de chlorure de rubidium. On voit que les sels qui se séparent dans la concentration des eaux contiennent plus du tiers en poids du chlorure de rubidium qui reste en dissolution, résultat analogue à celui que M. Bunsen a reconnu de son côté (*voir* page 169).

Ce sont ces eaux mères qui m'ont servi à préparer une partie du chlorure que j'ai transformé en divers sels de rubidium.

Après avoir séparé, comme je l'ai dit plus haut, le nouveau métal à l'état de chloroplatinate de rubidium, j'ai purifié ce sel avec tout le soin possible, et je l'ai réduit par l'hydrogène sec et pur. J'ai pu ainsi obtenir 395 grammes de chlorure de rubidium bien cristallisé et présentant, avec la composition du sel préparé par M. Bunsen, la même forme cristalline et les mêmes propriétés.

Carbonate d'oxyde de rubidium.

Je me suis servi exclusivement pour préparer les sels de rubidium du carbonate pur. On se rappelle que le procédé décrit par MM. Kirchhoff et Bunsen pour la préparation du carbonate consiste à prendre le sulfate d'oxyde de ru-

Digitized by Google

bidium, à le précipiter par l'eau de baryte, à traiter, après filtration, la dissolution caustique par le carbonate d'ammoniaque et à évaporer à siccité. On enlève l'excès de baryte en dissolvant la masse dans l'eau.

Ce procédé assez long, qui présente en outre l'inconvénient d'introduire de la baryte dans les dissolutions, m'a paru pouvoir être simplifié de la manière suivante :

On fait bouillir pendant un temps suffisamment long le chlorure de rubidium avec un grand excès d'acide nitrique pur, en ayant soin d'ajouter assez d'acide pour transformer la totalité du chlorure en nitrate. Lorsque l'opération est terminée, ce qu'il est facile de constater à l'aide d'une goutte d'azotate d'argent en dissolution, on chauffe dans une capsule de platine le nitrate d'oxyde de rubidium avec un excès d'acide oxalique, en ayant soin d'ajouter à la fin de l'opération un petit fragment d'acide tartrique. La décomposition est complète à assez basse température, et l'on obtient du carbonate qui présente toutes les propriétés que MM. Kirchhoff et Bunsen lui ont reconnues. Il est excessivement alcalin, déliquescent au plus haut point, s'échauffe fortement au contact de l'eau, et est à peu près insoluble dans l'alcool absolu bouillant. 100 parties d'alcool, en effet, ne dissolvent que 0,74 de carbonate de rubidium. En examinant à l'appareil le carbonate ainsi préparé, j'ai été très-étonné de constater la présence de traces de cœsium; cela m'a expliqué pourquoi j'avais rencontré ce métal dans l'un des résidus de la raffinerie dont j'ai parlé plus haut. Les betteraves enlèvent au sol des quantités infiniment petites de cœsium, mais elles en enlèvent. Il paraît, d'après ce qui précède, qu'il faut opérer sur des masses un peu considérables de salins pour pouvoir y reconnaître la présence du cœsium. En effet, j'ai traité par l'alcool absolu bouillant 20 grammes de carbonate extrait des eaux mères des salins de betterave, et j'ai obtenu un résidu de carbonate de cœsium dont le poids s'élevait à peine à quelques centi-

Digitized by Google

grammes. L'étude que j'ai commencée des terrains où ont poussé les betteraves dont j'ai examiné les salins, me permettra de décider si le cœsium est moins facilement absorbé par les betteraves, ou, ce qui me paraît infiniment plus probable, si le cœsium est moins abondant dans la nature que le rubidium, comme tout jusqu'ici fait pencher à l'admettre.

J'ai préparé par le procédé que je viens de décrire environ 300 grammes de carbonate de rubidium pur, qui m'ont servi à obtenir les sels suivants :

1° *Sels minéraux.*

Azotate.
Sulfate.
Fluosilicate.
Chromate neutre.
Bichromate.
Chlorochromate.
Arséniate.
Chlorure double de fer et de rubidium.

2° *Sels organiques.*

Oxalate neutre.
Bioxalate.
Quadroxalate.
Oxalate double de cuivre et de rubidium.
Acétate.
Bitartrate.
Tartrate double d'antimoine et de rubidium.
Tartrate double de fer et de rubidium.
Tartrate double de cuivre et de rubidium.
Citrate.
Benzoate.

Je décrirai la plupart d'entre eux, me réservant d'examiner plus tard les propriétés et la composition de ceux que je n'ai pu jusqu'ici me procurer qu'en trop petite quantité

Digitized by Google

pour en faire une étude approfondie. Je joindrai à la description des produits préparés par moi les caractères et les formes cristallines de quelques autres sels récemment étudiés par M. le Dr Piccard, du laboratoire de Heidelberg.

L'azotate et sulfate ont été obtenus pour la première fois par M. Bunsen. Je ne me suis proposé en les analysant de nouveau que de m'assurer, par la comparaison des résultats de mon analyse avec celles de M. Bunsen, du degré de pureté du produit extrait des salins de betterave. Deux analyses du sulfate m'ont conduit à admettre le nombre 85,4 pour équivalent du rubidium, et à calculer en partant de ce nombre la composition des sels nouveaux de rubidium que je vais décrire.

Bichromate de rubidium.

$RbO, 2(CrO^3)$.

Le bichromate de rubidium s'obtient facilement, soit en sursaturant à chaud par l'acide chromique une dissolution de carbonate d'oxyde de rubidium, soit en fondant le carbonate ou le nitrate de ce métal avec de l'oxyde de chrome, reprenant par l'eau et concentrant la dissolution; il forme des cristaux assez volumineux, durs, rappelant tout à fait par l'aspect le bichromate de potasse.

Les cristaux que j'ai mesurés étaient très-petits et réfléchissants seulement sur les faces les plus développées d'un prisme que certaines incidences encore mal déterminées me font présumer devoir être oblique. On trouve dans cette zone des angles de 65° 47′ et de 114° 13′, qui sont à peu près identiques à ceux que M. Schabus a mesurés sur le bichromate de potasse ($p : b = 114° 25'$) (*). Je n'ai pu trouver de cristaux assez gros ni assez complets pour déterminer les angles du pointement. Il est probable cependant, d'a-

(*) *Voir* Rammelsberg, *Handbuch der Cristallographischen Chemie*; 1855.

Digitized by Google

près ce que je viens de dire, que les deux sels de potassium et de rubidium correspondants sont isomorphes.

1^{gr},463 de bichromate ont été dissous dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique pur; on a ajouté de l'alcool à la dissolution, et l'on a abandonné le tout à l'étuve pendant un certain temps; on a ensuite sursaturé par l'ammoniaque; l'oxyde de chrome, lavé et desséché, pesait 0^{gr},591.

La liqueur et les eaux de lavage ont été évaporées avec précaution à siccité en présence d'un excès d'acide chlorhydrique; le chlorure, légèrement chauffé pour chasser le sel ammoniacal, a été redissous dans l'eau et précipité par le bichlorure de platine; le chloroplatinate, lavé et desséché, pesait 2^{gr},150.

La composition du sel est donc la suivante :

			Calculé.	Trouvé.
$2CrO^3$	2 Cr.....	53,4	52,1	52,9
	O^6.....	48,0		
RbO	Rb.....	85,4	47,9	47,2
	O.....	8,0		
		194,8	100,0	100,1

En abandonnant à elle-même l'eau mère très-concentrée dans laquelle s'étaient déposés les cristaux de bichromate, on a obtenu à la fin de l'évaporation des cristaux jaune clair de chromate neutre.

Chromate neutre de rubidium.

RbO, CrO^3.

Le chromate neutre de rubidium s'obtient aisément, soit en ajoutant du carbonate de rubidium à une dissolution de bichromate, soit en fondant du nitrate ou du carbonate avec de l'oxyde de chrome et reprenant par l'eau. Il a une réaction alcaline; sa dissolution est d'un beau jaune; il se

Digitized by Google

comporte en général comme le chromate neutre de potasse. Il est isomorphe avec

$$KO,SO^3, \quad KO,CrO^3 \quad \text{et} \quad RbO,SO^3.$$

Sa forme a été déterminée par M. le Dr Piccard (1). Il a trouvé entre les axes les rapports suivants :

$$a : b : c = 0,7490 : 1 : 0,5665,$$

qui correspondent à la forme principale avec des angles à la base de 113°18′ et des angles au sommet de 131° 24′ et 86° 46′.

L'analyse du chromate neutre a été faite exactement comme la précédente.

1gr,052 de chromate neutre m'ont donné 0gr,285 d'oxyde de chrome et 2gr,135 de chloroplatinate de rubidium.

Le sel présente donc la composition suivante :

		Calculé.	Trouvé.
CrO^3...	50,7	35,2	35,6
RbO...	93,4	64,8	65,2
	144,1	100,0	100,8

Oxalate neutre d'oxyde de rubidium.

$$Rb\dot{O}\dot{\overline{O}} + Aq.$$

On peut obtenir très-facilement l'oxalate neutre en décomposant exactement une dissolution de carbonate de rubidium

(1) Pendant que je préparais les sels de rubidium que je décris dans ce travail, l'un des élèves de M. Bunsen, M. le Dr Piccard, étudiait de son côté les composés du même métal. M. Piccard avait mesuré les angles du chromate neutre de rubidium et des oxalates neutre et acide de ce métal. M. Bunsen a bien voulu m'en réserver l'analyse. Quant aux autres sels que j'ai étudiés, ils n'ont pas été préparés dans le laboratoire de Heidelberg.

Digitized by Google

par l'acide oxalique pur, concentrant la dissolution et l'abandonnant à la cristallisation.

D'après M. Piccard, le sel est isomorphe avec l'oxalate neutre de potasse.

1gr,618 d'oxalate neutre, desséchés à 160°, ont perdu 0gr,227. Le sel anhydre, pesant 1gr,391, a été dissous dans l'eau, et la dissolution précipitée par du chlorure de calcium chimiquement pur et légèrement ammoniacal. L'oxalate de chaux lavé, desséché et calciné, a donné 0gr,305 de chaux vive. La liqueur et l'eau de lavage additionnées d'acide chlorhydrique ont été évaporées à siccité; le résidu légèrement calciné pour chasser le sel ammoniacal, repris par l'eau, a été précipité par le bichlorure de platine. Le chloroplatinate de rubidium pesait 3gr,117. Le sel est donc composé ainsi qu'il suit :

		Calculé.	Trouvé.
C^2O^3.....	36,0	27,8	28,3
RbO.....	93,4	72,2	72,2
	129,4	100,0	100,5

Il renferme en outre 1 équivalent d'eau de cristallisation.

Bioxalate d'oxyde de rubidium.

$$RbO,2\overline{O} + Aq.$$

J'ai obtenu le bioxalate de deux manières : 1° en ajoutant à la dissolution du sel neutre une quantité d'une solution titrée d'acide oxalique égale à celle que j'avais primitivement employée pour décomposer exactement le carbonate; 2° en faisant bouillir le carbonate de rubidium avec un excès d'acide oxalique. L'analyse du bioxalate a été conduite exactement comme celle de l'oxalate neutre.

1gr,951 de bioxalate ont perdu à l'étuve 0gr,386. Le résidu, pesant 1gr,565, a donné 0gr,510 de chaux vive et 2gr,433 de chloroplatinate de rubidium. L'eau a été dosée par différence.

Digitized by Google

Le bioxalate peut donc être représenté de la manière suivante :

		Calculé.	Trouvé.
$2(C^2O^3)$....	72,0	41,3	41,9
RbO.....	93,4	53,5	53,4
HO.....	9,0	5,2	4,7
	174,4	100,0	100,0

D'après M. Piccard, le bioxalate est isomorphe avec le sel correspondant de potassium.

En dissolvant le bioxalate de rubidium dans de l'acide nitrique étendu et abandonnant la liqueur à l'évaporation, on obtient de magnifiques cristaux de quadroxalate de rubidium; je reviendrai plus tard sur ce sel.

Bitartrate de rubidium.

$$RbO,HO,2\overline{Tr}.$$

Le bitartrate s'obtient en faisant bouillir une dissolution concentrée de carbonate d'oxyde de rubidium avec un excès d'acide tartrique pur et filtrant la dissolution bouillante; il se dépose, par le refroidissement, des cristaux maclés, assez nets, très-peu solubles même à chaud, isomorphes avec le bitartrate de potasse.

Tartrate double d'antimoine et de rubidium. (*Emétique de rubidium.*)

$$RbO,Sb^2O^3,2\overline{Tr}+Aq.$$

Il m'a été pendant longtemps impossible d'obtenir ce sel, qui donne cependant d'assez beaux cristaux. Quand on fait bouillir pendant longtemps du bitartrate d'oxyde de rubidium, soit avec des fleurs argentines, soit avec du verre d'antimoine, et qu'on filtre la dissolution bouillante, il se dépose sur les parois du vase, par le refroidissement, une

Digitized by Google

croûte blanche, dure, qui est constituée par un sel mal défini, contenant de l'acide tartrique, du rubidium et des traces seulement d'antimoine. La liqueur dans laquelle ce sel s'est déposé, concentrée par évaporation, ne laisse pas déposer le moindre cristal et peut être amenée à l'état sirupeux sans donner signe de cristallisation; elle constitue alors une masse gommeuse, analogue par l'aspect au beurre d'antimoine. Cette masse, abandonnée à elle-même, en contact avec une petite quantité d'eau, fournit au bout d'un certain temps de très-beaux cristaux.

L'émétique de rubidium est isomorphe avec l'émétique de potassium. Ces deux sels ont les mêmes formes, les mêmes clivages et le même genre d'hémiédrie. L'angle de la base du prisme rectangulaire droit qui est la forme primitive du cristal, sur l'une des faces d'un octaèdre appartenant à la même forme (001 sur 111) a été trouvé de 121°35′. M. Brooke a trouvé pour l'incidence des faces correspondantes de l'émétique ordinaire 122° (1).

Lorsqu'on abandonne à l'air ces cristaux, ils perdent leur transparence, prennent un aspect laiteux, en un mot se comportent comme l'émétique ordinaire.

2^{gr}, 160 d'émétique ont perdu par la dessiccation à l'étuve 0^{gr}, 135. Le résidu pesant 2^{gr}, 026 a été dissous dans l'eau; après avoir ajouté quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on a fait passer un courant longtemps prolongé d'hydrogène sulfuré; le sulfure d'antimoine ainsi obtenu a été desséché et pesé; son poids était de 1^{gr}, 110 (2).

On a chassé l'excès d'acide sulfhydrique en faisant bouillir pendant longtemps la dissolution; on a ensuite ajouté quelques gouttes d'acide chlorhydrique et précipité par le

(1) *Voir* Rammelsberg, *Handbach der Cristallographischen Chemie*; 1855.

(2) Comme vérification, on a traité le sulfure d'antimoine par l'acide hypochloreux pur et l'on a dosé l'acide sulfurique par la baryte; on a trouvé 2^{gr}, 295 de sulfate de baryte (correspondant à 1^{gr}, 112 de sulfure d'antimoine).

Digitized by Google

bichlorure de platine. Le chloroplatinate de rubidium pesait $0^{gr},977$.

L'émétique de rubidium a donc pour composition :

		Calculé.	Trouvé.
$2\overline{Tr}$.	264,0	42,5	41,5 (1)
RbO	93,4	15,0	15,4
Sb^2O^3	264,6	42,5	43,1
	622,0	100,0	100,0

Il serait intéressant d'étudier les propriétés thérapeutiques de cet émétique; je l'aurais déjà fait s'il ne m'avait paru prudent d'examiner d'abord l'action du sel sur les animaux avant de l'étudier chez l'homme. Notre illustre physiologiste M. Claude Bernard a bien voulu m'offrir son précieux concours et son laboratoire pour faire ces recherches; j'en ferai connaître les résultats dès que les expériences seront terminées.

Tartrate double de fer et de rubidium.

$$RbO, Fe^2O^3, 2\overline{Tr}?$$

Le tartrate double de fer et de rubidium donne de magnifiques cristaux jaune d'or. Je l'ai obtenu en faisant bouillir du peroxyde de fer anhydre avec une solution de bitartrate de rubidium; la liqueur filtrée, d'un beau jaune, a été abandonnée à l'évaporation.

Le tartrate double de fer et de rubidium cristallise dans le système du prisme rhomboïdal droit. Il est hémiédrique comme tous les tartrates, et le genre de l'hémiédrie, déterminé d'après les conventions de M. Pasteur, est accusé de la manière la plus nette par deux facettes hémiédriques qui forment par leur prolongement un tétraèdre irrégulier. Le sens de l'hémiédrie est aussi facile à constater sur ces cristaux que sur les autres tartrates, car j'ai trouvé l'angle P

(1) Par différence.

Digitized by Google

sur b^1 égal à 127° 47′ voisin de 130°, valeur qui jusqu'ici est commune à tous les tartrates (1). Cette observation est une confirmation nouvelle de la belle théorie de M. Pasteur sur la corrélation du pouvoir rotatoire moléculaire et de l'hémiédrie non superposable; elle ajoute un exemple de plus à ceux qui lui ont servi à démontrer la constance du sens des deux phénomènes physiques dans les tartrates métalliques.

L'étude plus complète de ce sel sera d'autant plus intéressante, que l'on ne connaît pas à l'état cristallisé le tartrate correspondant de potassium; peut-être pourra-t-on utiliser cette différence entre les deux métaux alcalins pour les séparer l'un de l'autre dans certains cas.

Acétate de rubidium.

$RbO\overline{A}$.

L'acétate de rubidium s'obtient en saturant la dissolution du carbonate de ce métal par l'acide acétique concentré et abandonnant la liqueur à l'évaporation lente. L'acétate neutre d'oxyde de rubidium qui se produit dans ces circonstances se dépose sous forme de paillettes nacrées, grasses au toucher comme le sel correspondant de potassium. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

1gr,014 d'acétate, desséché préalablement, ont été dissous dans l'eau, et la solution additionnée de bichlorure de platine a donné un précipité pesant 1gr,987.

La composition du sel est donc représentée par les nombres suivants :

		Calculé.	Trouvé.
$C^4H^3O^3$....	51,0	37,4	36,9
RbO.....	93,4	62,6	63,1
	144,4	100,0	100,0

(1) *Voir* les Mémoires de M. Pasteur, dans ces *Annales*.

Digitized by Google

L'étude complète de ces divers sels de rubidium, et de quelques autres que je n'ai fait que mentionner, sera l'objet d'un second Mémoire dans lequel je décrirai avec détails les propriétés physiques, chimiques et cristallographiques des combinaisons nouvelles du rubidium que j'ai obtenues et dont quelques-unes offrent un intérêt particulier.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Malgré les lacunes et les imperfections que présentent les recherches que je viens d'exposer dans leur ensemble, je crois cependant pouvoir tirer dès à présent quelques conclusions intéressantes de l'étude qui m'a occupé depuis plus d'une année.

1° J'ai fait connaître une source nouvelle assez abondante de cœsium et de rubidium, l'eau minérale de Bourbonne-les-Bains, et j'ai montré par l'analyse des eaux de Vichy, du mont Dore, des eaux mères des salines, etc., que ces nouveaux métaux sont très-répandus dans la nature.

2° J'ai le premier signalé la présence du rubidium et du cœsium dans les plantes, et j'ai fait voir que dans le règne végétal ces corps ne sont pas nécessairement accompagnés par le lithium, comme on l'a vu jusqu'ici pour les matières minérales. J'ai cherché à montrer que les végétaux, suivant leur espèce, possèdent la faculté de s'assimiler les cinq métaux alcalins, ou deux ou trois d'entre eux seulement.

3° J'ai indiqué un procédé commode et sûr pour préparer le carbonate d'oxyde de rubidium, sel qui peut avantageusement servir à obtenir tous les autres composés de ce métal.

4° Enfin j'ai fait connaître quelques sels nouveaux de rubidium et confirmé par l'étude de leur composition et de leurs propriétés le rapprochement que MM. Kirchhoff et Bunsen ont établi entre le potassium et le rubidium.

Digitized by Google

Je me propose de compléter mes recherches en poursuivant notamment l'étude de la diffusion des nouveaux métaux dans les différents sols et en examinant l'influence de ces alcalis sur la végétation.

Qu'il me soit permis, en terminant, d'adresser mes remercîments aux savants professeurs de Heidelberg pour l'accueil qu'ils ont fait à mon travail en en acceptant la dédicace (1). Je m'estimerais très-heureux d'avoir pu ajouter quelques faits intéressants à cette branche toute nouvelle de la chimie et d'avoir contribué pour une part, quelque faible qu'elle soit, à répandre en France les procédés admirables de l'analyse spectrale.

Il est enfin un nom que je suis heureux d'inscrire à la fin, comme au commencement de ce travail, celui de mon bien cher maître et ami, M. H. Sainte-Claire Deville, qui m'a secondé durant tout le cours de ces recherches, que je n'aurais pu nulle part ailleurs poursuivre avec autant de fruit qu'au laboratoire de l'École Normale supérieure.

---

(1) Ce Mémoire a été présenté comme thèse de doctorat à la Faculté des Sciences de Paris.

Digitized by Google

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur la sarcosine; par M. J. Volhard (1).

On sait que l'action de l'ammoniaque sur l'acide monochloracétique ou monobromacétique donne lieu à la formation du glycocolle. Lorsqu'on substitue la méthylamine à l'ammoniaque, on obtient une combinaison amidée qui est identique avec la sarcosine de M. Liebig.

Le chloracétate d'éthyle se dissout avec dégagement de chaleur dans une solution aqueuse et concentrée de méthylamine en excès. On chauffe le tout de 120° à 130°. Tout le chlore de l'acide chloracétique se transforme alors en chlorhydrate de méthylamine. Après avoir séparé la méthylamine libre par distillation, on ajoute de l'eau de baryte à la liqueur colorée en jaune et on la fait bouillir aussi longtemps qu'il se dégage de la méthylamine. On sépare ensuite exactement la baryte au moyen de l'acide sulfurique et on évapore la liqueur filtrée au bain-marie en consistance sirupeuse. Le sirop brun foncé se prend par le refroidissement en une masse de cristaux imprégnés d'une eau mère brune. On exprime ces cristaux entre des doubles de papier joseph et on les purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. Ils constituent du chlorhydrate de sarcosine.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 261 (nouvelle série, t. XLVII); août 1862.

Digitized by Google

Pour obtenir cette base à l'état de liberté, on décompose le chlorhydrate par le carbonate d'argent, on filtre, on fait bouillir la liqueur filtrée avec du charbon animal, et on évapore en consistance sirupeuse.

La liqueur sirupeuse laisse déposer pendant quelques jours des cristaux de sarcosine et finit par se prendre en une masse cristalline. Les cristaux sont des prismes rhomboïdaux, incolores et transparents, d'une saveur faiblement sucrée, très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Ils renferment $C^8H^7AzO^4$ (1). Le chlorhydrate de sarcosine forme avec le chlorure de platine un magnifique sel double, $C^8H^7AzO^4,HCl,PtCl^2$, décrit par M. Liebig, et qu'on obtient sous forme d'octaèdres aplatis d'un jaune pâle.

D'après ce qui précède, on peut envisager la sarcosine comme de l'acide *méthylamidacétique*. L'équation suivante rend compte de sa formation :

$$\underbrace{C^2[H^3Cl]O^2}_{\text{Ac. chloracétique.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}CH^3\\H\\H\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Méthylamine.}} = HCl + \underbrace{C^2[H^3(AzH,CH^3)]O^2}_{\text{Sarcosine.}}.$$

(1) C = 12. H = 1. O = 16.

Digitized by Google

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Sur le rayonnement et l'absorption de la chaleur par les gaz; par M. Tyndall (1).

Lu à la Société Royale de Londres le 30 janvier 1862.

Les nouvelles recherches de M. Tyndall sur les propriétés thermiques des gaz ont été exécutées avec un appareil presque identique à celui dont il s'était servi dans ses premières expériences et qui a été décrit dans ces *Annales*, t. LXIII, p. 492. La modification la plus importante a consisté dans la substitution d'une plaque de cuivre chauffée par un bec de gaz au cube rempli d'eau bouillante. Au-dessus du bec proprement dit était placé une sorte de chapeau en tôle, présentant à la partie supérieure une fente de 5 centimètres de long sur 3 millimètres de large. Le mélange de gaz et d'air qui sortait de cette fente donnait, quand on l'allumait, une flamme mince et large qui s'élevait le long de la plaque de cuivre et lui communiquait une température d'environ 300°. Les précautions les plus minutieuses étaient nécessaires pour maintenir la constance

(1) *Transactions philosophiques* pour 1862, p. 59.

Digitized by Google

du courant de gaz et écarter toute agitation accidentelle de l'air voisin de la flamme. Dans les premières expériences le gaz à éprouver était contenu dans un tube de laiton, fermé à ses extrémités par des plaques de sel gemme. Comme il n'était pas possible de conserver cette disposition si l'on voulait expérimenter sur des gaz tels que le chlore ou l'acide chlorhydrique, que d'ailleurs elle empêchait d'observer certains accidents, comme une précipitation de vapeur à l'état liquide, dont on pouvait quelquefois redouter l'influence perturbatrice, M. Tyndall s'est servi dans son nouveau travail d'un tube en verre de 84 centimètres de largeur sur 6 centimètres de diamètre. La méthode expérimentale est d'ailleurs demeurée la même. On a amené au zéro l'aiguille du galvanomètre en faisant agir à la fois sur les deux faces de la pile le rayonnement de la source calorifique, transmis au travers du tube vide, et celui d'un cube plein d'eau bouillante, faisant fonction de compensateur. On a ensuite détruit l'équilibre par l'introduction d'un gaz ou d'une vapeur et l'effet produit sur le galvanomètre a fait connaître la quantité de chaleur absorbée.

M. Tyndall a ainsi abordé successivement plusieurs questions distinctes.

Pouvoir absorbant comparé des gaz simples et composés. — Dans son premier Mémoire, M. Tyndall avait beaucoup insisté sur l'extrême faiblesse du pouvoir absorbant des gaz simples qu'il avait étudiés, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote, et même avait essayé de donner une explication théorique de ce curieux phénomène. Le chlore et la vapeur de brome ont confirmé ces vues d'une manière remarquable. On sait que ces deux corps simples, tous deux fortement colorés, forment avec l'hydrogène des combinaisons parfaitement incolores et transparentes. Si par conséquent l'expérience montrait que l'acide chlorhydrique et

Digitized by Google

l'acide bromhydrique absorbent respectivement la chaleur rayonnée par le cuivre à 300° dans une plus forte proportion que le brome, on aurait une nouvelle raison de penser que l'état de combinaison des gaz est favorable à l'absorption des vibrations éthérées de longue période. Tel est précisément le résultat que M. Tyndall a obtenu. Sous la pression ordinaire, l'absorption du chlore étant mesurée par 39, celle de l'acide chlorhydrique l'était par 53. L'absorption de la vapeur de brome sous la pression d'environ 5 centimètres étant mesurée par 11, celle de l'acide bromhydrique sous la même pression l'était par 30.

La table suivante réunit et rapproche les absorptions de divers gaz observées sous la pression atmosphérique :

Air	1
Oxygène	1
Azote	1
Hydrogène	1
Chlore	39
Acide chlorhydrique	53
Oxyde de carbone	90
Acide carbonique	90
Protoxyde d'azote	355
Acide sulfhydrique	390
Gaz des marais	403
Acide sulfureux	710
Gaz oléfiant	970
Gaz ammoniac	1193

Sous une pression plus faible l'énorme différence du pouvoir absorbant des gaz simples et des gaz composés est plus sensible encore. Les expériences du Mémoire précédent permettent de regarder l'absorption de l'air et des autres gaz très-peu absorbants comme sensiblement proportionnelle à la pression et d'estimer par conséquent ce

Digitized by Google

que deviendrait cette absorption sous une pression de $\frac{1}{30}$ d'atmosphère. D'un autre côté, l'absorption des autres gaz sous cette pression peut se mesurer directement avec certitude, et de la combinaison de ces deux ordres de résultats on déduit le tableau suivant :

Air	1
Oxygène	1
Azote	1
Hydrogène	1
Chlore	60
Vapeur de brome	160
Oxyde de carbone	750
Acide bromhydrique	1005
Bioxyde d'azote	1590
Protoxyde d'azote	1860
Acide sulfhydrique	2100
Gaz ammoniac	7260
Gaz oléfiant	7950
Acide sulfureux	8800

M. Tyndall fait remarquer que le bioxyde d'azote a un moindre pouvoir absorbant que le protoxyde (1). Cette circonstance semblerait indiquer, suivant lui, que la condensation des gaz dans l'acte de la combinaison est favorable à l'absorption de la chaleur obscure.

Pouvoir absorbant des vapeurs. — Le pouvoir absorbant d'un certain nombre de vapeurs, incolores d'ailleurs et transparentes, s'est montré encore supérieur à celui des

(1) L'absorption propre au bioxyde d'azote est évidemment très-difficile à observer. Introduit dans le vide le plus parfait que puisse donner une machine pneumatique, ce gaz forme toujours une petite quantité de vapeurs nitreuses dont le pouvoir absorbant est énorme. Le nombre 1590 a été obtenu par M Tyndall en introduisant du bioxyde d'azote dans un tube préalablement rempli d'hydrogène pur et sec.

Digitized by Google

gaz. Pour l'observer avec certitude, M. Tyndall introduisait d'abord le liquide dans un flacon à robinet et à l'aide de la machine pneumatique expulsait complétement tant l'air contenu dans le flacon que celui qui pouvait se trouver dissous dans le liquide. Le robinet était ensuite fermé et ajusté dans une pièce de laiton que portait le tube des expériences. On faisait plusieurs fois le vide dans celui-ci et on n'y laissait rentrer la vapeur qu'avec une lenteur excessive, en ayant soin d'éviter toute ébullition. On a ainsi obtenu les nombres suivants :

	PRESSION		
	de $2^{mm},5$.	de $12^{mm},5$.	de 25 millimètr.
Sulfure de carbone	15	47	62
Iodure de méthyle	35	147	242
Benzol	66	182	267
Chloroforme	85	182	236
Esprit-de-bois	109	390	590
Iodure d'éthyle	158	290	390
Amylène	182	535	823
Ether sulfurique	300	710	870
Alcool	325	622	"
Ether formique	480	870	1075
Ether acétique	590	980	1195
Ether propionique	596	970	"
Ether borique	620	"	"

On sera surpris de la grandeur de ces nombres. Ainsi on voit que l'éther acétique en vapeur sous la pression de 25 millimètres produit autant d'effet que l'ammoniaque sous la pression atmosphérique. Si l'on calcule ce que deviendrait sous la pression de $2^{mm},5$ le pouvoir absorbant de l'air, on trouve que le pouvoir de la vapeur d'éther bo-

Digitized by Google

rique, par exemple, est sous cette pression 186000 fois plus considérable.

Il est digne de remarque que l'ordre des absorptions ne soit pas le même à toutes les pressions. Des inversions semblables à celles que présente le tableau précédent s'observent également pour les gaz. Ainsi sous la pression de 25 millimètres l'acide carbonique produit un effet double de celui de l'oxyde de carbone, tandis que sous la pression ordinaire il ne produit qu'un effet égal ou même un peu inférieur.

Échauffement dynamique des gaz. — M. Tyndall donne le nom d'*échauffement dynamique* des gaz à celui qui résulte de leur compression. Il a été conduit à l'étude de ce phénomène en le rencontrant dans plusieurs de ses expériences comme cause perturbatrice. Il lui est arrivé plusieurs fois d'observer que l'introduction de l'air dans un tube contenant des vapeurs d'alcool ou d'éther méthylique avait pour conséquence le retour de l'aiguille galvanométrique au zéro et même sa déviation en sens contraire. Il semblait alors que le tube plein d'air et de vapeurs fût plus facilement perméable à la chaleur que le tube vide. En réalité l'air en pénétrant peu à peu dans le tube s'échauffait, et cet échauffement communiqué à une vapeur très-absorbante et par conséquent très-rayonnante créait une nouvelle source de chaleur dont les effets s'ajoutaient à ceux de la lame de cuivre.

Afin de ne laisser aucun doute sur cette explication, M. Tyndall a supprimé entièrement la source de chaleur et s'est proposé d'observer directement la radiation calorifique des gaz échauffés par compression, et l'effet contraire, des gaz refroidis par la dilatation. Le tube compensateur a dû être également retiré et il a été seulement nécessaire de s'arranger de façon que, malgré l'inégalité de températures

Digitized by Google

des parois du laboratoire, l'aiguille galvanométrique se trouvât toujours au zéro au commencement de chaque expérience. Cette condition obtenue, on introduisait d'abord une vapeur sous la pression de $12^{mm},5$, puis un courant d'air sec. L'échauffement qui en résultait était immédiatement manifesté par la déviation du galvanomètre. Lorsque ensuite on faisait le vide, une déviation contraire indiquait avec certitude le refroidissement de l'appareil. Les deux déviations successives n'ont pas été égales entre elles, mais elles ont toujours varié dans le même sens quand on a passé d'une vapeur à une autre. Elles ont d'ailleurs été d'autant plus grandes, que le pouvoir absorbant de la vapeur a été plus élevé.

La vapeur d'éther borique a donné des résultats vraiment extraordinaires. Sous la pression de $2^{mm},5$, elle a produit une déviation de 56° lors de l'entrée de l'air sec et une déviation de 28° lorsqu'on a fait le vide. Elle a encore manifesté des effets sensibles lorsque, en faisant trois fois le vide et laissant chaque fois rentrer de l'air sec, on a réduit la quantité de vapeur existant dans le tube dans une proportion extraordinaire. Admettant que chaque opération ne laisse dans le tube que $\frac{1}{150}$ de la vapeur préexistante, M. Tyndall estime que trois opérations successives en réduisent la pression au-dessous d'*un billionième* d'atmosphère.

L'air sec, sans introduction préalable d'aucune vapeur, a produit une déviation de 6 à 7° dans les mêmes circonstances. L'hydrogène et l'oxygène ont donné le même effet, les autres gaz un effet beaucoup plus considérable, qui a été jusqu'à 63° pour le gaz oléfiant.

Il résulte d'expériences analogues que la chaleur communiquée à l'air par la compression ne se dissipe que très-lentement par voie de rayonnement. Ainsi se trouve écartée une objection que M. Challis avait opposée aux vues théoriques de Laplace sur la vitesse du son.

Digitized by Google

Expériences sur le pouvoir absorbant des parfums. — On connaît l'excessive ténuité des émanations aériformes par lesquelles nous est apportée la sensation d'odeur. Néanmoins, en faisant passer sur des matières odoriférantes l'air qu'il introduisait dans son tube, M. Tyndall a obtenu des absorptions singulièrement supérieures à l'absorption de l'air pur. Si l'on prend cette dernière absorption pour unité, on a pour représenter les absorptions de divers parfums les nombres suivants :

Patchouli.....	30
Bois de santal..... ..	32
Geranium.....	33
Essence de girofle.....	33,5
Essence de rose..... .	34,5
Bergamote.....	44
Néroli.....	47
Essence de lavande....	60
Essence de citron.....	65
Musc.....	73
Romarin.....	74
Essence de laurier.....	80
Essence de cassia... ..	109
Anis..... ..	372

Expériences sur l'ozone. — Dans son premier travail, M. Tyndall avait fait sur l'ozone quelques expériences qui lui avaient paru indiquer dans cette substance un pouvoir absorbant considérable. Mais comme il renfermait alors les gaz dans un tube de laiton attaquable à l'ozone, il a cru utile de reprendre ces déterminations avec le tube de verre de ses nouvelles recherches. En décomposant l'eau avec des électrodes de moins de 6 centimètres carrés de surface dans

Digitized by Google

un vase entouré d'un mélange réfrigérant pour éviter toute destruction d'ozone par dégagement de chaleur, il est parvenu à obtenir de l'oxygène qui exerçait une absorption 136 fois plus forte que celle de l'oxygène ordinaire.

Mémoire sur les raies des spectres stellaires; par M. Donati (1).

Dans le Mémoire célèbre où il décrit ses expériences sur les raies du spectre solaire (2), Fraunhofer annonce qu'il a observé dans les spectres de plusieurs étoiles des raies différentes de celles qui se trouvent dans la lumière du soleil, qu'en particulier le spectre de Sirius contient trois raies très-visibles, l'une dans le vert, les deux autres dans le bleu, et il ajoute qu'il reviendra sur ce sujet important. Le passage suivant, extrait d'un Mémoire qu'il a publié peu de temps après celui dont il vient d'être question (3), contient tout ce que l'on sait de ses recherches ultérieures :

« Pour observer les spectres de la lumière des étoiles et déterminer la réfrangibilité de cette lumière, j'ai construit depuis peu de temps, dit Fraunhofer, un grand appareil, muni d'une lunette à objectif de 4 pouces, avec lequel j'ai déjà obtenu beaucoup de résultats importants, quoique mes recherches soient encore bien loin d'être terminées. Le prisme de flint qui fait partie de l'appareil a un angle de 37° 40′ et la même largeur que l'objectif devant lequel il est situé. L'angle du rayon incident avec le rayon émergent est d'environ 26°, de sorte que s'il y avait quelque petite différence entre les réfrangibilités des lumières de deux

---

(1) *Annales du Musée royal de Florence*, t. I, 2e partie. Le Mémoire est daté du 30 août 1860.

(2) *Schumacher's astronomische Abhandlungen*, 2e cahier.

(3) *Gilbert's Annalen der Physik*, t. LXXIV.

Digitized by Google

étoiles, elle devrait facilement se reconnaître. Afin de constater et de mesurer exactement de telles différences (s'il en existe), j'ai fixé d'une manière stable à la grande lunette une autre lunette plus petite, faisant avec la première un angle d'environ 26°, égal par conséquent à la déviation moyenne de la lumière produite par le prisme. De deux observateurs qui font en même temps usage de l'appareil, l'un peut observer directement et sans prisme une étoile placée sous le fil de la petite lunette, l'autre une partie du spectre de la même étoile à travers la grande lunette. Cette dernière porte un micromètre à vis, dont le fil mobile peut être amené en coïncidence avec une raie obscure du spectre au même instant où l'étoile vue directement est placée sous le fil de la petite lunette. Cela fait, on tourne l'appareil, sans toucher au micromètre, vers une autre étoile pour laquelle on veut savoir si la réfrangibilité de sa lumière est la même que celle de la première étoile; et si, au moment où cette seconde étoile apparaît sous le fil de la petite lunette, on voit sous le fil mobile du micromètre de la grande lunette la même couleur du spectre ou la même raie obscure que dans la première observation, il est certain que la réfrangibilité des deux lumières successivement étudiées est la même. Deux observateurs étant nécessaires, M. Soldener a eu la bonté de m'assister dans ces recherches, qui, comme je l'ai dit, sont à peine commencées; j'ai l'intention de faire encore de nombreux changements à l'appareil, afin de donner plus de précision et de commodité aux observations. Nous n'avons encore trouvé aucune étoile dont la lumière ait une réfrangibilité sensiblement différente de celle de la lumière des planètes. Si les raies obscures des spectres étaient nettement visibles, on pourrait avec cet appareil répondre de 10 secondes; s'il est impossible de les voir, en visant à la lumière orangée on peut encore répondre d'une demi-minute. Et puisque la déviation totale est à peu près de 26°, on peut avec cet appareil apprécier

Digitized by Google

une variation de $\frac{1}{9360}$ dans la réfrangibilité; ce qui n'équivaudrait pas tout à fait à un quart de seconde sur la réfraction horizontale produite par notre atmosphère. On sait que jusqu'à ce jour plusieurs astronomes ont douté qu'on pût se servir des mêmes tables de réfraction pour les diverses étoiles; ce doute paraît écarté par les recherches dont je viens de parler : en les continuant on arrivera, je l'espère, à une complète certitude.

» Pour pouvoir observer avec cet appareil les raies des diverses étoiles, il est nécessaire que l'air soit d'une pureté qui ne se rencontre que très-rarement. Les spectres de Mars et de Vénus présentent les mêmes raies que le spectre solaire, et exactement dans les mêmes positions; il en est ainsi au moins des raies D, E, *b* et F, dont les positions relatives ont seules pu être déterminées. Dans le spectre de Sirius je n'ai pu voir de raie ni dans l'orangé, ni dans le jaune; mais j'en ai découvert une très-forte dans le vert et deux autres également fortes dans le bleu; aucune de ces raies ne paraît l'analogue d'une raie du spectre solaire; nous en avons déterminé les positions au micromètre. Le spectre de Castor ressemble à celui de Sirius; pour la raie située dans le vert l'intensité de la lumière, quoique très-faible, a suffi pour rendre possible une mesure micrométrique; sa position s'est trouvée exactement la même que celle de la raie correspondante de Sirius; j'ai pu reconnaître les deux raies du bleu, mais je n'ai pu en déterminer la position précise, faute de lumière. Dans le spectre de Pollux j'ai reconnu beaucoup de raies très-faibles qui lui donnent un aspect analogue à celui du spectre de Vénus; la raie D y est située exactement comme dans le spectre solaire. La Chèvre donne un spectre où les raies D et *b* ont les mêmes positions que dans le spectre solaire. Le spectre de Béteigeuze (α d'Orion) contient beaucoup de raies qui sont très-nettes quand l'air est bien pur; bien qu'il ne pa-

Digitized by Google

raisse avoir au premier abord aucune ressemblance avec le spectre de Vénus, il contient deux raies dans les mêmes positions que les raies D et *b* de la lumière solaire. Dans le spectre de Procyon on distingue quelques raies, mais à si grand'peine et avec si peu de netteté qu'il n'est pas possible d'en mesurer avec certitude la position : je crois avoir vu dans l'orangé une raie placée au même point que la raie D du spectre solaire. »

M. Lamont, qui, comme directeur de l'observatoire de Munich, a eu à sa disposition l'appareil même de Fraunhofer, l'a modifié avantageusement comme il suit. Le prisme de flint, réduit à de très-petites dimensions, a été placé entre l'objectif de la grande lunette et son foyer, et le spectre qui s'est produit a été immédiatement observé à l'aide d'un oculaire à micromètre. L'intensité de la lumière a été suffisante pour rendre nettement visibles les raies du spectre des étoiles de quatrième grandeur, tandis qu'on a vu que Fraunhofer avait dû limiter ses études à un petit nombre d'étoiles de première grandeur et aux planètes. Malheureusement l'atmosphère de Munich est si rarement d'une pureté suffisante pour ce genre de recherches, que M. Lamont a dû finir par les abandonner (1).

M. Donati, plus favorisé par le ciel de la Toscane, les a reprises vers l'année 1857, à l'aide d'un appareil dont la disposition lui a été suggérée par M. Amici. La grande lentille de 41 centimètres de diamètre et 158 centimètres de distance focale, acquise par le grand-duc Côme III en 1690 et dont Davy s'est servi de nos jours pour opérer la combustion du diamant, a été fixée à l'extrémité d'un long tube, monté lui-même parallactiquement sur un pied mobile qu'il est inutile de décrire. A l'autre extrémité du tube une lentille cylindrique à foyer très-court a été placée un peu en deçà du foyer de la grande lentille, de manière à

(1) Voyez l'*Annuaire de l'Observatoire royal de Munich* pour l'année 1838.

Digitized by Google

recevoir la totalité des rayons que celle-ci avait concentrés. Le système étant dirigé sur une étoile (c'est-à-dire sur un point lumineux sans dimensions apparentes sensibles), il s'est produit évidemment un peu au delà de la lentille cylindrique une ligne lumineuse fine et brillante qu'il a suffi d'observer au travers d'un prisme et d'une lunette à la manière ordinaire. Comme il était nécessaire que le prisme et la lunette fussent mobiles en même temps que l'appareil illuminateur et par conséquent qu'ils en fussent très-voisins, les rayons divergents émanés de la ligne lumineuse étaient rendus parallèles par une lentille convenablement placée avant de tomber sur le prisme. Enfin pour assurer la constance de la direction des rayons incidents, une fente extrêmement étroite était placée au foyer de la lentille cylindrique : il n'arrivait donc de lumière sur le prisme que lorsque l'axe du faisceau incident passait à la fois par le milieu de la fente et par le centre optique de la lentille. Un chercheur était joint à l'appareil, dans une position telle, que lorsqu'une étoile était vue au centre de son réticule, le spectre de cette étoile se produisait dans l'appareil.

On commençait par observer de jour le spectre solaire dans l'appareil, en réduisant convenablement l'intensité de la lumière au moyen d'un rideau dont on recouvrait la grande lentille, et on fixait le prisme dans la position correspondante au minimum de déviation d'une raie déterminée du spectre solaire, puis, la lunette étant elle-même fixée dans une position convenable, on amenait en coïncidence avec cette raie le fil mobile d'un micromètre dont l'oculaire de la lunette était muni. Le soir, sans rien déranger à l'appareil, on le dirigeait sur une étoile déterminée, et par le déplacement du micromètre on mesurait la différence entre les déviations des raies du spectre de cette étoile et de la déviation d'une raie solaire connue. On savait en effet que chaque division de la vis micrométrique répondait à un déplacement angulaire de $6''{,}65$. Le prisme était un prisme de flint d'angle réfringent égal à $60°52'39''$; la déviation

Digitized by Google

minima de la raie solaire D était de 49°55′5″ et les distances angulaires des diverses raies entre elles dans le spectre qu'il produisait étaient :

	° ′ ″
De B à C.....	0.10.57
De C à D.....	0.30.35
De D à E..	0.40.41
De E à *b*.....	0. 7.45
De *b* à F.....	0.29.16
De F à G.....	1.12. 9
De G à H.....	1. 5.56

Tous ces angles ont été mesurés au théodolite, à la manière ordinaire et avec tout le soin possible. La raie solaire choisie comme terme de comparaison a toujours été la raie F.

Le tableau suivant contient les résultats des observations. α, β, γ,..., y désignent les raies successives observées dans chaque spectre en allant de l'extrémité la moins réfrangible vers l'extrémité la plus réfrangible ; Fα est l'excès positif ou négatif de la déviation de la raie stellaire α sur la déviation de la raie solaire F ; $r\alpha$ est la distance angulaire entre l'extrémité la moins réfrangible du spectre stellaire et la raie α ; $\alpha\beta$, $\beta\gamma$, $\gamma\delta$,..., sont les distances angulaires des raies successives ; $\beta\nu$, $\gamma\nu$,..., suivant les cas, sont les distances angulaires de la dernière raie visible à l'extrémité la plus réfrangible du spectre. Toutes ces distances sont rapportées non pas au milieu des raies, mais à leur bord le moins réfrangible.

ÉTOILES BLANCHES.

Sirius.

	° ′ ″	
Fα	— 0. 0 15	
$r\alpha$	1.25.40	Raie α très-belle, large de 50″.
$\alpha\beta$	1. 6.37	Raie β très-belle et double, large de 80″.
$\beta\gamma$	0.42.27	Raie γ peu visible, de même largeur que α.
γ^{ν}	0.20.17	

Digitized by Google

Wega.

Fα +	0. 0.40	
$r\alpha$	1.17.15	Raie α très-belle, large de 40″.
$\alpha\beta$	1. 7.56	Raie β très-belle, large de 60″.
$\beta\gamma$	0.34.35	Raie γ très-large, mais peu visible.
$\gamma\nu$	0.10.18	

Procyon.

Fα —	0. 0.33	
$r\alpha$	1.18.55	Raie α très-visible, large de 15″.
$\alpha\beta$	1. 5.30	Raie β à peine visible.
$\beta\gamma$	0.37. 1	Raie γ à peine visible, un peu plus large que α.
$\gamma\nu$	0. 9.32	

Régulus.

Fα —	0. 1. 0	
$r\alpha$	1. 8.30	Raie α très-nette, large de 20″.
$\alpha\beta$	1. 6.17	Raie β visible seulement par intervalles.
$\beta\nu$	0.30.55	

Fomalhaut.

Fα —	0. 0.55	
$r\alpha$	1. 1.44	Raie α belle, large de 35″.
$\alpha\nu$	1.10.36	

ÉTOILES JAUNES.

Castor.

Fα —	0. 0.30	
$r\alpha$	1. 9.43	Raie α très-belle, large de 40″.
$\alpha\beta$	1. 2. 4	Raie β très-belle, large de 60″.
$\beta\nu$	0.30. 9	

Altaïr.

Fα +	0. 0. 5	
$r\alpha$	1.13.42	Raie α belle, large de 20″.
$\alpha\beta$	1. 6. 3	Raie β peu nette et peu visible, large de 40″.
$\beta\nu$	0.24.23	

Digitized by Google

La Chèvre.

Fα —	0° 2′ 40″	
$r\alpha$	1.21. 1	Raie α très-fine; bonne observation.
$\alpha\beta$	0 31.55	Raies β et γ très-difficilement visibles; observations incertaines.
$\beta\gamma$	0.34.35	
$\gamma\nu$	0.23.36	

ÉTOILES ORANGÉES.

Arcturus.

Fα —	0° 29′ 22″	
$r\alpha$	0.51.26	Raie α très-fine, visible avec effort.
$\alpha\beta$	0.44.27	Raie β très-peu visible.
$\beta\nu$	1. 6.23	

Pollux.

Fα —	0° 28′ 42″	
$r\alpha$	0 47.33	Raie α très-fine, visible avec effort.
$\alpha\beta$	0.45.46	Raie β très-difficile à voir.
$\beta\nu$	1. 8.56	

ÉTOILES ROUGES.

Aldébaran.

Fα —	0° 29′ 29″	
$r\alpha$	0.50.39	Raie α très-belle, large de 30″.
$\alpha\beta$	0.29.40	Raie β un peu moins large, très-belle encore.
$\beta\nu$	1. 4.17	

Béteigeuze (α *d'Orion*).

Fα —	0° 30′ 35″	
$r\alpha$	0.50.19	Raie α très-belle, large de 40″.
$\alpha\beta$	0.17.24	Raie β très-belle, large de 50″.
$\beta\gamma$	0.16.51	Raie γ baveuse, d'ailleurs bien visible.
$\gamma\nu$	0.57.18	

Digitized by Google

Antarès.

Fα —	0°.33'.28"	
$r\alpha$	0.47.20	Raie α belle, large de 30".
$\alpha\beta$	0.18.17	Raie β assez belle, large de 20".
$\beta\nu$	1. 5.45	

L'ensemble de ces observations confirme le fait général annoncé par Fraunhofer, savoir l'existence d'un système de raies spécial dans la lumière de chaque étoile. Mais dans le détail l'accord ne subsiste plus, au moins en apparence. Ainsi Fraunhofer dit que la principale raie de Sirius est dans le vert, tandis que M. Donati la trouve dans une région qui est généralement considérée comme appartenant au bleu. Dans les spectres de Pollux, de la Chèvre, de Béteigeuze et de Procyon, Fraunhofer dit avoir observé une raie placée comme la raie D du spectre solaire; rien de pareil n'a été vu par M. Donati. Mais il est probable que Fraunhofer a plutôt *estimé* la position des diverses raies relativement aux diverses couleurs du spectre qu'il ne l'a déterminée par des mesures précises, et l'extrême faiblesse des spectres stellaires rendant presque impossible l'appréciation sûre des couleurs, les divergences dont il s'agit peuvent n'exister pas en réalité. Avant d'avoir pris des mesures, M. Donati avait estimé lui-même que la raie α du spectre de Sirius devait être très-voisine de la raie solaire E et par conséquent se trouver dans le vert, comme Fraunhofer l'avait dit. Les mesures exactes ont seules rectifié cette erreur.

On aura remarqué sans doute, à l'inspection des tableaux précédents, que les spectres de toutes les étoiles blanches et parmi les spectres des étoiles colorées ceux de Castor, d'Altaïr, de la Chèvre et d'Aldébaran contiennent une raie voisine de la raie solaire F. En outre un dessin annexé au Mémoire et que nous ne reproduisons pas indique l'exis-

Digitized by Google

tence d'une raie très-fine ainsi placée dans les spectres d'Arcturus, de l'Épi de la Vierge et de Rigel. M. Donati conclut de là « qu'on peut admettre avec quelque raison » que la raie qui se retrouve dans le spectre de presque » toutes les étoiles au voisinage de la raie solaire F est » toujours la même, mais qu'elle est plus ou moins ré- » fractée dans les divers spectres, parce que la lumière des » diverses étoiles est elle-même plus ou moins réfrangible. » Nous nous abstiendrons de discuter cette opinion, qui ne nous paraît pas clairement intelligible dans les termes où elle est énoncée.

Digitized by Google

RECHERCHES SUR LES COMPOSÉS POLYATOMIQUES;

PAR M. A.-V. LOURENÇO,

Docteur ès Sciences, Professeur de Chimie à l'École Polytechnique de Lisbonne.

Ce travail n'est, au fond, que la reproduction d'une série de Mémoires que j'ai présentés à l'Académie des Sciences. J'y ajoute quelques détails qui m'ont paru indispensables et quelques réflexions nouvelles. Les faits qu'il contient ne m'ont pas permis d'aller assez loin pour atteindre le but final que je m'étais proposé. Cependant ils ne manquent pas d'offrir par eux-mêmes un certain intérêt, à cause des déductions scientifiques que l'on en pourra tirer.

Avant de traiter mon sujet, il me semble nécessaire d'exposer sommairement les idées qui m'ont dirigé dans mes recherches. Elles feront mieux comprendre les faits dans leur ensemble et mieux saisir le lien qui les unit.

Lorsqu'on étudie comparativement les fonctions chimiques d'un corps, on constate deux ordres de phénomènes parfaitement distincts. Ainsi il est des composés formés d'éléments dont la somme représente un même nombre d'unités atomiques, mais dont la nature est différente, tels que l'alcool et l'acide acétique. Quoique formés d'un même nombre d'unités atomiques, ces composés affectent des caractères différents dans leurs fonctions, car dans l'acide acétique 2 atomes de l'hydrogène de l'alcool sont remplacés par 1 atome d'oxygène. Il en est de même de l'acide glycolique et de l'acide oxalique, dans lesquels 2 ou 4 atomes de l'hydrogène du glycol sont remplacés par 1 ou 2 atomes d'oxygène. En un mot, l'édifice moléculaire est resté le même. L'ordre d'affinité de l'alcool ou du glycol a changé. Les propriétés de ces corps se sont modifiées; elles se sont

Digitized by Google

rapprochées des propriétés des éléments qui sont entrés dans leurs molécules, et éloignées de celles des éléments qui en sont sortis. Des composés électro-positifs ou basiques sont devenus électro-négatifs ou acides. Mais, dans ce changement de fonctions, le nombre des combinaisons que ces composés peuvent fournir n'a subi aucune altération : il est resté ce qu'il était avant la substitution.

Il est d'autres composés formés d'éléments dont la somme représente un nombre d'unités atomiques différent, quelle que soit leur nature. L'alcool, le glycol, la glycérine se trouvent dans ces conditions. Ces corps diffèrent entre eux par 1 atome d'oxygène, et on peut les transformer les uns dans les autres par l'addition ou la soustraction de cet atome. Dans ces composés, l'ordre d'affinité reste le même avant et après l'addition ; c'est-à-dire que les corps continuent d'être électro-positifs ou électro-négatifs suivant qu'ils étaient l'un ou l'autre avant l'addition ou la soustraction de l'oxygène. Mais le nombre des combinaisons que ces composés fournissent à la suite de ces changements s'est considérablement modifié, et cette modification est tellement constante, les dérivés qui en proviennent sont tellement symétriques et déterminés, qu'il suffit d'en étudier un seul pour prévoir ce que peut en fournir un autre du même ordre. Ainsi l'étude approfondie de l'alcool ordinaire et de ses dérivés nous donne une idée précise du nombre de combinaisons d'un autre alcool ou acide monoatomique, et l'étude du glycol nous fait pressentir les combinaisons que peut produire un autre glycol ou acide biatomique.

Dans la pratique, il n'est pas toujours facile de suivre ces analogies jusqu'au bout. Voici pourquoi : la substitution ou l'addition de certains éléments dans une combinaison chimique y introduit de grandes modifications quant à ses propriétés physiques. Comme les procédés de séparation sont en général fondés sur ces propriétés, il n'est pas tou-

Digitized by Google

jours aisé d'employer les mêmes méthodes. En outre, plus les groupes deviennent complexes et leurs dérivés nombreux, plus ils sont décomposables et ont de peine à s'isoler.

L'étude de cette dernière classe de phénomènes est une des plus importantes de la chimie. Je me suis proposé de porter toute mon attention sur l'action des composés d'atomicité différente. Dans ce travail, j'ai préféré les alcools, d'abord parce que leur atomicité est définitivement établie par les remarquables travaux de MM. Wurtz et Berthelot, puis, parce que leurs combinaisons, étant la plupart volatiles, se prêtent mieux à une étude scientifique.

Ce travail est divisé en quatre parties. Dans la *première,* j'ai étudié l'action des chlorures et des acides monoatomiques sur le glycol; dans la *deuxième,* l'action des chlorures et des acides diatomiques sur le même alcool; dans la *troisième,* l'action des chlorures et des acides triatomiques sur la glycérine; dans la *quatrième,* je me suis occupé de la transformation des alcools d'atomicité différente les uns dans les autres.

Cette dernière étude nous fournira non-seulement la preuve du lien étroit qui rattache les différents alcools entre eux, mais aussi, et jusqu'à un certain point, un moyen de remonter aux causes qui déterminent l'atomicité des composés.

PREMIÈRE PARTIE.

ACTION DES CHLORURES ET DES ACIDES MONOATOMIQUES.

I.

Action des chlorures monoatomiques sur le glycol et ses éthers composés (1).

Les chlorures monoatomiques, comme les chlorures

(1) Lourenço, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. L, p. 188; séance du 23 janvier 1860.

Digitized by Google

d'acétyle et de butyryle, réagissent avec une grande énergie, à la température ordinaire, sur le glycol, avec dégagement d'acide chlorhydrique et volatilisation d'une partie du chlorure employé. Si l'on mélange les substances dans un tube convenablement refroidi, on peut sceller le tube à la lampe avant que la réaction ait commencé. Les produits que l'on obtient, après avoir chauffé le tube pendant quelques heures, sont l'eau et un chlorure organique dont la formule est

$$\begin{matrix} C^2H^4 \\ R \end{matrix}\Big\{\begin{matrix} O \\ Cl, \end{matrix}$$

R représente le radical acide.

Les expériences faites avec le chlorure d'acétyle et de butyryle autorisent cette assertion. L'action du chlorure d'acétyle sur le glycol a donné naissance à l'eau et à un chlorure limpide plus lourd que l'eau, et possédant toutes les propriétés du glycol acétochlorhydrique (chloracétine) de M. Simpson. Les analyses conduisent à la formule suivante :

$$\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^3O \end{matrix}\Big\{\begin{matrix} O \\ Cl. \end{matrix}$$

La réaction se fait en deux phases qui peuvent être exprimées par les équations

$$1^\circ\quad \begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\Big\}O^2 + 2C^2H^3OCl = \begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^3O \end{matrix}\Big\}\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix} + C^2H^4O^2 + HCl;$$

$$2^\circ\quad \begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\Big\}O^2 + HCl + C^2H^4O^2 = \begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^3O \end{matrix}\Big\}\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix} + 2H^2O.$$

Si le mélange se fait à la température ordinaire, et si on laisse dégager l'acide chlorhydrique avant de fermer le tube, on obtient, outre les produits précédents, le glycol monoacétique de M. Atkinson. La deuxième équation mention-

Digitized by Google

née plus haut se transforme ainsi :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + C^2H^4O^2 = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + H^2O.$$

Ces deux phases de la réaction, ou plutôt ces deux réactions, s'effectuent dans des conditions différentes. La première a lieu avec une grande énergie et instantanément, à la température ordinaire; la seconde demande du temps et l'emploi de la chaleur. Ici les chlorures organiques agissent comme un mélange de deux acides, l'acide chlorhydrique et l'acide du chlorure, l'acide acétique dans notre cas.

Si, au lieu de faire réagir le chlorure sur le glycol, on le fait réagir sur un de ses éthers à un seul radical acide, on obtient un éther de glycol à deux radicaux et une chlorhydrine. La réaction peut être représentée ainsi, en appelant R, R′ les deux radicaux :

$$2\left\{\begin{matrix} C^2H^4 \\ R \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + R'Cl = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ R \\ R' \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ R \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O^2 \\ Cl \end{matrix} + H^2O.$$

Je citerai les deux expériences suivantes : la première a été réalisée avec le glycol monoacétique et le chlorure d'acétyle, la seconde avec le même éther du glycol et le chlorure de butyryle.

Première expérience. — 10 grammes de glycol monoacétique sont mis en contact avec un poids équivalent de chlorure d'acétyle. Le liquide s'échauffe énormément et la réaction commence à la température ordinaire. Le tube refroidi et fermé à la lampe est chauffé pendant une journée au bain-marie; l'ouverture du tube ne donne lieu à aucun dégagement de gaz, et le liquide distillé se sépare en deux couches. La couche supérieure est formée d'eau; l'inférieure, peu soluble dans l'eau, est rapidement lavée dans

Digitized by Google

ce liquide froid, afin de la débarrasser du glycol monoacétique non attaqué ; puis elle est desséchée avec du chlorure de calcium et soumise à une distillation fractionnée. Le liquide se sépare en deux portions principales, l'une bouillant entre 145 et 150°, et l'autre entre 180 et 188°.

La substance bouillant entre 145 et 150° est un chlorure limpide, plus lourd que l'eau, et ayant les propriétés du glycol acétochlorhydrique, $\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}$. Sa composition a été déterminée par les analyses suivantes :

I. $0^{gr},224$ de la substance ont donné 0,320 d'acide carbonique et 0,132 d'eau.

II. $0^{gr},234$ de la même substance ont donné 0,335 d'acide carbonique et 0,132 d'eau.

III. $0^{gr},303$ ont donné 0,3455 de chlorure d'argent.

En centièmes :

	Expériences.				
	I.	II.	III.		Théorie.
C...	38,96	39,04	»	C^4...	39,18
H...	6,55	6,27	»	H^7...	5,71
Cl..	»	»	28,21	Cl...	28,98
O...	»	»	»	O^2...	26,16

Ces analyses conduisent à la formule

$$C^4H^7O^2Cl = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}.$$

Le liquide bouillant entre 180 et 188° est le glycol diacétique de M. Wurtz. Sa composition a été déterminée par l'analyse suivante :

$0^{gr},247$ de la substance ont donné 0,445 d'acide carbonique et 0,159 d'eau.

Digitized by Google

	Expérience.		Théorie.
C.....	49,14	C^6.....	49,32
H.....	7,15	H^{10}	7,15
O.....	»	O^4.....	23,53
			100,00

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^6H^{10}O^4 \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ 2(C^2H^3O) \end{matrix}\right\} O^2.$$

La détermination de l'acide acétique a confirmé le résultat de l'analyse précédente. $1^{gr},251$ de la substance analysée ont été introduits dans un tube avec un excès d'hydrate de baryte. Le tube, fermé à la lampe, a été chauffé dans un bain d'huile pendant deux jours, puis on a ouvert ce tube et on a dirigé dans le liquide un courant d'acide carbonique. On a chauffé pour chasser l'excès de cet acide, et on a précipité par l'acide sulfurique étendu le liquide filtré et réuni aux eaux de lavage. On a ainsi recueilli $2^{gr},101$ de sulfate de baryte qui correspond à 2,09, équivalents d'acide acétique, pour 1 équivalent de la substance analysée.

Comme il a été employé des équivalents égaux de glycol monoacétique et de chlorure d'acétyle, il s'est formé, par la décomposition d'une partie de ce dernier composé par l'eau formée, une petite quantité d'acide libre dont on a constaté la présence, avec celle d'un petit excès de chlorure d'acétyle.

De toutes ces recherches pour la réaction du chlorure d'acétyle sur le glycol monoacétique résulte l'équation suivante :

$$\underbrace{2\left\{\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Glycol monoacétique.}} + \underbrace{C^2H^3OCl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ 2(C^2H^3O) \end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Glycol diacétique.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}}_{\text{Glycol chloroacétique.}} + H^2O.$$

Digitized by Google

Deuxième expérience. — Une seconde expérience a été exécutée dans la même direction; elle a donné le résultat auquel on devait s'attendre d'après ce qui précède. Des quantités équivalentes de glycol monoacétique et de chlorure de butyryle ayant été mises en contact, une élévation immédiate de la température a annoncé la réaction. L'opération a été conduite exactement de la même manière que dans le cas précédent. On a constaté la formation de l'eau et de deux liquides, l'un bouillant à 145° et l'autre vers 212°.

L'analyse du premier liquide, une substance chlorée, a donné les résultats suivants :

0gr,3415 de la matière ont produit 0,486 d'acide carbonique et 0,197 d'eau.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
C.....	38,81	C^4.....	39,18
H.....	6,41	H^7.....	5,71
Cl	»	Cl.....	28,98
O.....	»	O.....	26,13
			100,00

Cette analyse conduit à la formule

$$C^4H^7O^2Cl = \begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^3O \end{matrix} \Big\} \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}.$$

du glycol acétochlorhydrique ou chloracétine de M. Simpson.

L'analyse du deuxième liquide, neutre, peu soluble dans l'eau, ayant toutes les propriétés du glycol acétobutyrique décrit plus haut, a donné les nombres suivants :

	Expérience.	Théorie.
C.....	55,43	55,12
H.....	8,52	8,05
O.....	»	36,83
		100,00

Digitized by Google

La formule résultant de cette analyse est la suivante :

$$C^8H^{14}O^4 = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^3O \\ C^4H^7O \end{matrix}\right\} O^2.$$

La réaction est représentée par l'équation

$$2\left\{\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + C^4H^7OCl = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^3O \\ C^4H^7O \end{matrix}\right\} O^2 + \begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^3O \end{matrix}\left\{\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}\right. + H^2O.$$

Il y a une grande harmonie entre la réaction que les chlorures monoatomiques acides donnent en présence du glycol et la réaction qu'ils donnent en présence de l'alcool et de la glycérine. Cette réaction se produit toujours sur 2 molécules de ces alcools et s'effectue en deux phases différentes. Ces chlorures agissent comme une double molécule acide, mais avec plus d'énergie qu'un simple mélange de deux acides.

Le résultat final cependant varie à mesure que les molécules en présence deviennent de plus en plus complexes.

$$2\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O + C^2H^3OCl = C^2H^3Cl + \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^3O \end{matrix}\left.\begin{matrix} \\ \end{matrix}\right\} O + H^2O,$$

$$2\left\{\begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 2C^2H^3OCl = 2\left\{\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O^2 \\ Cl \end{matrix} + 2H^2O,$$

$$2\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3 + 2C^2H^3OCl = \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^3O \end{matrix}\left\{\begin{matrix} O \\ Cl^2 \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^3O \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3 + 2H^2O.$$

II.

Action des acides monoatomiques sur le glycol (1).

L'action des hydracides ou des chlorures organiques sur

(1) Lourenço, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. L, p. 91; séance du 9 janvier 1860.

Digitized by Google

le glycol est instantanée et s'effectue avec énergie à la température ordinaire. L'action des acides oxygénés demande du temps et une température élevée. En général, il suffit de chauffer le glycol et les acides dans des tubes scellés à la lampe pendant quatre à cinq heures, à 200°, dans un bain d'huile, pour obtenir des combinaisons. Les radicaux oxygénés peuvent ainsi remplacer 1 ou 2 atomes de l'hydrogène typique du glycol. Les hydracides n'en remplacent qu'un seul, bien que leur action soit plus énergique. Ainsi l'action de l'acide acétique donne deux éthers du glycol, tandis que l'acide chlorhydrique n'en donne qu'un seul, le glycol monochlorhydrique. — Ce n'est que par l'action du perchlorure de phosphore (1) qu'on peut obtenir le glycol dichlorhydrique ou le chlorure d'éthylène. — Il en est de même de la glycérine, qui ne donne que deux éthers chlorhydriques par l'action directe de l'acide chlorhydrique sur ce corps, au lieu que les acides oxygénés en fournissent trois. Le troisième éther chlorhydrique s'obtient, ainsi que pour le glycol, par l'action du perchlorure de phosphore sur la glycérine.

L'action directe des acides sur les alcools est générale et s'effectue à peu près dans les mêmes conditions, quelle que soit l'atomicité des alcools. Cette action est d'autant plus faible, qu'un ou plusieurs équivalents d'acide sont entrés déjà en combinaison avec ces composés. L'action directe des acides sur le glycol m'a permis de préparer des éthers à un ou deux radicaux du même acide, ou de deux acides différents.

En voici quelques exemples.

Éthers composés du glycol à un seul radical acide.

L'action directe des acides est la seule qui donne cette sorte d'éther à l'état de pureté. La réaction qui les produit

(1) Wurtz, *Annales de Chimie et de Physique*, t LV, p. 400, année 1859.

Digitized by Google

peut être formulée ainsi, en représentant par R le radical acide :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ R \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + H^2O.$$

Glycol monoacétique. — On chauffe pendant un jour des quantités équivalentes de glycol et d'acide acétique pur dans un tube scellé à la lampe. Puis on ouvre le tube et on distille le liquide en séparant la portion qui passe entre 180 et 184°; il donne à l'analyse les nombres suivants :

0gr,2205 de la substance ont produit 0,3715 d'acide carbonique et 0,160 d'eau.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
C.....	45,97	C^4.....	46,15
H.....	8,22	H^8.....	7,69
O.....	»	O^3.....	46,16
			100,00

Cette analyse conduit à la formule

$$C^4H^8O^3 = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$$

Le glycol monoacétique est, de tous les éthers connus jusqu'ici, le seul qui soit soluble dans l'eau; il communique à ce liquide une réaction acide par suite d'une décomposition partielle. C'est pourquoi, neutre au papier réactif lorsqu'il est sec, il donne une réaction acide lorsqu'il est humide. Son odeur rappelle celle de l'acide acétique, surtout à chaud.

M. Atkinson l'a obtenu par un autre procédé.

Glycol monobutyrique. — Préparé par la méthode précédente, il bout vers 220°. Sa composition a été déterminée

Digitized by Google

par l'analyse suivante faite sur le liquide bouillant entre 215 et 225° :

0gr,262 de la substance ont donné 0,523 d'acide carbonique et 0,223 d'eau.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
C.....	54,41	C.....	54,54
H.....	9,46	H.....	9,09
O.....	»	O.....	36,37
			100,00

Cette analyse conduit à la formule

$$C^6H^{12}O^3 = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^4H^7O \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$$

Le glycol monobutyrique est un liquide incolore, huileux, laissant une tache assez persistante sur le papier, insoluble dans l'eau et plus léger qu'elle. Il lui donne une réaction acide par suite d'une décomposition partielle, se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther, et exhale une odeur sensible d'acide butyrique.

Glycol monovalérique. — Obtenu comme le précédent, il présente avec celui-ci une grande analogie dans ses propriétés physiques. Seulement, son odeur rappelle d'une manière très-prononcée celle de l'acide valérique. Il est incolore, huileux, insoluble et plus léger que l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther en toutes proportions, et bout vers 240°. Sa composition a été établie par l'analyse suivante, faite avec le liquide bouillant entre 235 et 245°.

0gr,203 de substance ont donné 0,427 d'acide carbonique et 0,178 d'eau.

Digitized by Google

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
C.....	57,37	C^{7}.....	57,53
H.....	9,74	H^{14}.....	9,72
O.....	»	O^{3}.....	32,75
			100,00

Ce résultat s'accorde avec la formule

$$C^{7}H^{14}O^{3} = \left.\begin{matrix} C^{3}H^{4} \\ C^{4}H^{9}O \\ H \end{matrix}\right\} O^{2}.$$

L'acide benzoïque se comporte d'une manière différente avec le glycol, au moins dans les conditions dans lesquelles l'expérience a été faite. 8 grammes d'acide benzoïque fondu ont été introduits avec un poids équivalent de glycol dans un tube scellé à la lampe. Ce mélange a été chauffé pendant plus d'un jour, dans un bain d'huile, au-dessus de 200°. On a distillé le contenu pour séparer l'excès de glycol, et on a dissous dans l'éther ordinaire le composé benzoïque passant à la distillation au-dessous de 300°. L'évaporation spontanée de la dissolution éthérée a donné de beaux cristaux prismatiques de glycol dibenzoïque déjà décrit par M. Wurtz.

La composition de ces cristaux a été déterminée par l'analyse suivante :

0gr,317 de la substance ont produit 0,825 d'acide carbonique et 0,158 d'eau.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
C.....	70,98	C^{18}.....	71,11
H.....	5,52	H^{14}.....	5,19
		O^{4}.....	23,70
			100,00

Digitized by Google

d'où la formule

$$C^{16}H^{14}O^4 = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ 2\,(C^7H^5O) \end{matrix}\right\} O^2.$$

Éthers à deux radicaux de même acide.

Les éthers de cette espèce ont été obtenus par M. Wurtz à l'aide de l'action du bromure d'éthylène sur les sels d'argent secs en présence d'un excès de l'acide.

Cette réaction peut être ainsi formulée :

$$C^2H^4Br^2 + 2\left\{\begin{matrix} R \\ Ag \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ R^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 2\,BrAg,$$

R représente le radical de l'acide.

La même réaction s'accomplit par l'action du bromure d'éthylène sur les sels de potasse dissous dans l'alcool étendu ; mais à la suite d'une saponification partielle les produits formés se dédoublent. Dans le cas du glycol diacétique, on obtient un mélange de ce corps avec le glycol monoacétique, ou de celui-ci avec le glycol, suivant la quantité d'eau contenue dans l'alcool et suivant la durée de l'opération.

Les éthers à deux radicaux du même acide peuvent être obtenus par l'action directe d'un grand excès d'acide sur le glycol ou sur l'éther à un seul radical. La réaction se fait plus difficilement. Le glycol combiné à un radical acide a beaucoup moins d'affinité pour le second.

On a chauffé 20 grammes du glycol monoacétique avec plus de deux fois son poids équivalent d'acide acétique pur, pendant vingt-quatre heures à 200°, dans un bain d'huile et dans un matras scellé à la lampe.

Le contenu a été distillé, afin d'en évaporer l'acide acétique libre et l'eau formée dans la réaction. Le produit passant à 188° possède toutes les propriétés du glycol diacétique de M. Wurtz ; il est peu soluble dans l'eau, tandis que le glycol monoacétique s'y dissout en toutes proportions.

Digitized by Google

On a vérifié sa composition par l'analyse suivante :

0gr,323 de la substance ont donné 0,584 d'acide carbonique et 0,213 d'eau.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
C.....	49,31	C^6.....	49,32
H.....	7,29	H^{10}.....	6,94
O.....	»	O^4.....	43,74
			100,00

d'où la formule

$$C^6H^{10}O^4 = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ 2\,(C^2H^3O) \end{matrix}\right\} O^2.$$

On connaît d'après tout ce qui précède qu'il est facile de préparer les éthers du glycol à deux radicaux d'un seul acide en chauffant les produits de la réaction de M. Atkinson avec un excès de cet acide.

Éthers du glycol à deux radicaux acides différents ou éthers mixtes.

M. Simpson a obtenu le glycol acétobutyrique par l'action du glycol acétochlorhydrique (chloracétine) sur le butyrate d'argent. Cette réaction peut être représentée ainsi:

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix} + \left.\begin{matrix} C^4H^7O \\ Ag \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^3O \\ C^4H^7O \end{matrix}\right\} O^2 + AgCl.$$

La formation de ces composés mixtes peut encore très-facilement se réaliser par le procédé indiqué plus haut, c'est-à-dire en traitant par un acide un éther de glycol à un seul radical d'un autre acide. Si l'on représente par R et par R′ les radicaux d'acides, on a

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ R \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} R' \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ R \\ R' \end{matrix}\right\} O + H^2O.$$

Digitized by Google

Glycol acétobutyrique. — Des quantités équivalentes de glycol monoacétique et d'acide butyrique ayant été chauffées pendant vingt-quatre heures dans les conditions des expériences précédentes, on a séparé par la rectification le produit passant entre 210 et 215°; l'analyse de ce liquide s'accorde avec la formule

$$C^8H^{14}O^4 = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^3H^3O \\ C^4H^7O \end{matrix}\right\} O^2.$$

$0^{gr},2485$ de la substance ont donné 0,500 d'acide carbonique et 0,185 d'eau.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
C.....	54,87	C^8.....	55,17
H.....	8,28	H^{14}.....	8,05
O.....	»	O^4.....	36,78
			100,00

C'est l'éther décrit par M. Simpson.

Glycol acétovalérique. — Dans des conditions analogues le glycol monoacétique et l'acide valérique donnent un éther composé, bouillant vers 230°, incolore, huileux, exhalant une odeur d'acide valérique. Le composé est plus dense que l'eau. Il possède à peu près les mêmes propriétés extérieures que les précédents. Sa composition a été déterminée par l'analyse suivante :

$0^{gr},157$ de la substance bouillant entre 128 et 135° ont donné 0,329 d'acide carbonique et 0,125 d'eau.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
C.....	57,15	C^9.....	57,44
H.....	8,85	H^{16}.....	8,51
O.....	»	O^4.....	34,04
			100,00

Digitized by Google

Cette analyse conduit à la formule

$$\left.\begin{matrix} & \text{C}^2\text{H}^4 \\ \text{C}^9\text{H}^{16}\text{O}^4 = & \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \\ & \text{C}^5\text{H}^9\text{O} \end{matrix}\right\}\text{O}^2.$$

Tous les éthers dont il vient d'être question se comportent avec l'eau comme les éthers composés de l'alcool éthylique et ceux de la glycérine. Ils se dédoublent, par son action, en alcools et en acides. Des expériences directes m'ont démontré la justesse de celles de M. Debus, relatives à la saponification par l'eau. La décomposition partielle des éthers par l'eau se fait même à la température ordinaire. Ces composés complétement neutres donnent une réaction acide par l'addition d'une petite quantité d'eau, et même par leur exposition à l'action de l'air humide ; mais la saponification complète est difficile, et cette réaction ne peut être mise à profit pour la préparation du glycol. Aussi M. Wurtz saponifie les glycols acétiques par la baryte.

Le fait que je viens de citer explique la formation du glycol monoacétique plus ou moins pur, dans l'action du bromure d'éthylène, sur l'acétate de potasse en dissolution dans l'alcool à 80° (méthode de M. Atkinson). Le diacétate formé suivant l'équation

$$2\left\{\begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \\ \text{K} \end{matrix}\right\}\text{O} + \text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2 = \left.\begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^4 \\ 2\,(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}) \end{matrix}\right\}\text{O}^2 + 2\,\text{K Br}$$

se décompose partiellement par l'action de l'eau et fournit des produits variables suivant la quantité d'eau et suivant la durée de l'opération.

Les analyses exécutées avec des produits obtenus dans des opérations différentes conduisent aux conclusions qui précèdent.

Les sels formés par les autres acides gras avec la potasse sont plus difficilement attaqués par le bromure d'éthylène

Digitized by Google

dans les conditions mentionnées plus haut (méthode d'Atkinson), ceci par suite de leur peu de solubilité dans l'alcool étendu. Du reste, le résultat final est égal au précédent. Il n'y a que cette différence, à savoir que les alcools dibutyrique et divalérique se saponifient plus difficilement par l'action de l'eau que le glycol diacétique. En prenant seulement la partie d'un produit passant la dernière à la distillation, on peut en recueillir les éthers dibutyrique et divalérique à l'état de pureté.

A l'appui de cette assertion, je présenterai quelques analyses faites avec le produit obtenu par l'action du bromure d'éthylène sur le butyrate de potasse dans les conditions de la méthode Atkinson.

I. $0^{gr},293$ du produit bouillant entre 195 et 210° ont donné 0,5375 d'acide carbonique et 0,237 d'eau.

II. $0^{gr},203$ d'un produit bouillant entre 195 et 210° ont donné 0,401 d'acide carbonique et 0,272 d'eau.

III. $0^{gr},193$ d'un liquide bouillant entre 225 et 240° ont donné 0,429 d'acide carbonique et 0,170 d'eau.

IV. $0^{gr},273$ d'un liquide bouillant entre les mêmes limites ont donné 0,5605 d'acide carbonique et 0,2215 d'eau.

En centièmes :

	Expériences.					Théorie.	
	I.	II.	III.	IV.			
C	50,22	53,87	58,79	59,18	C	54,54	59,41
H	8,98	9,12	9,41	9,53	H	9,09	8,91
O	»	»	»	»	O	36,37	31,68
						100,00	100,00

DEUXIÈME PARTIE.

L'action des chlorures organiques diatomiques sur le glycol a donné des résultats imprévus. Ces résultats ont permis d'interpréter logiquement la formation de différents

Digitized by Google

composés polyatomiques dont la constitution présentait des doutes parfaitement fondés. Les chlorures ou bromures employés dans ces recherches ont été les éthers du glycol, le chlorure d'éthylène, le glycol monochlorhydrique et leurs congénères les glycols di et monobromhydrique.

L'action du glycol dibromhydrique ou bromure d'éthylène sur le glycol ayant été la plus nette et la mieux étudiée, c'est par là que je commencerai ma description..

Action du bromure d'éthylène sur le glycol.

Les chlorures ou bromures organiques à radicaux acides réagissent sur les glycols en général, avec grande énergie, et à la température ordinaire. L'action des chlorures ou bromures à radicaux d'alcool est lente et exige de la chaleur. Le bromure d'éthylène n'a aucune action à la température ordinaire sur le glycol. Mélangé à ce corps, il forme deux couches et peut être conservé indéfiniment sans qu'aucune réaction ait lieu. Si l'on soumet le mélange à la température de 115 à 120°, dans un matras scellé à la lampe, les deux couches disparaissent peu à peu. Le mélange devient homogène et transparent. La réaction se produit. Lorsqu'elle est terminée, ou au moins très-avancée, le liquide reste homogène après le refroidissement. L'opération dure quatre à cinq jours à une température qui ne dépasse pas 120°. On laisse refroidir le matras ; puis on ouvre le tube, et aucun dégagement de gaz n'a lieu.

Le produit de la réaction soumis à la distillation commence à passer vers 100°. Il passe encore à des températures de plus en plus élevées. Le thermomètre continue de monter indéfiniment. La distillation fractionnée permet de séparer les corps suivants : de l'eau tenant en dissolution de l'acide bromhydrique, du bromure d'éthylène non attaqué; du glycol bromhydrique et du glycol non attaqué; un produit bouillant entre 240 et 250°, et des liquides dont le point d'ébullition est de plus en plus élevé.

Digitized by Google

Alcool diéthylénique (1). — Le liquide bouillant entre 140 et 150° est un liquide sucré, oléagineux comme la glycérine, soluble dans l'eau et l'alcool, assez soluble dans l'éther. Sa composition a été déterminée par les analyses suivantes, faites avec des produits obtenus dans des opérations différentes :

I. $0^{gr},2035$ ont donné 0,3346 d'acide carbonique et 0,175 d'eau.

II. $0^{gr},3525$ de la substance ont donné 0,584 d'acide carbonique et 0,304 d'eau.

III. $0^{gr},236$ ont donné 0,391 d'acide carbonique et 0,2034 d'eau.

En centièmes :

	Expériences.					
	I.	II.	III.	Moyenne.		Théorie.
C....	44,84	45,18	45,18	45,07	C^4....	45,28
H....	9,55	9,58	9,61	9,58	H^{10}...	9,43
O....	»	»	»	»	O^2....	45,29
						100,00

Ces résultats conduisent à la formule

$$C^4 H^{10} O^2 = \left.\begin{matrix} C^2 H^4 \\ C^2 H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

Cette formule a été confirmée par la densité de vapeur faite à 311°, elle correspond à une condensation de 2 volumes :

Expérience.	Théorie.
3,70	3,66

Voici les données de l'expérience :

Poids du ballon plein d'air à la température *t*..	$61^{gr},210$
Température *t*.....	21°,000

(1) Lourenço, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLIX, p. 619; séance du 31 octobre 1859.

Digitized by Google

Pression au moment de la fermeture.....	762,9
Température au même moment.....	311°
Poids du ballon plein de vapeur à la température de 311°.....	61,530
Volume du ballon.....	302
Température du ballon au moment de cette détermination du volume.....	21°
Air restant.....	4cc,5

Ce composé, le seul dont la formule ait été confirmée par la densité de vapeur, prend naissance dans deux réactions différentes : 1° il se forme par l'action directe du bromure d'éthylène sur le glycol ; 2° il se forme encore par l'action du glycol non attaqué sur le glycol bromhydrique qui s'est formé en même temps que lui dans la réaction précédente, ainsi que je m'en suis assuré par des expériences directes. Les équations suivantes rendent compte de ces deux réactions :

$$3\left\{\begin{matrix}C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^2\Big\}+C^2H^4Br^2=2\left\{\begin{matrix}C^2H^4\\H\end{matrix}\right\}O\Big\}Br+\left\{\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^3+\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

$$\left\{\begin{matrix}C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^2+\left\{\begin{matrix}C^2H^4\\H\end{matrix}\right\}O\Big\}Br=\left\{\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^3+BrH.$$

Les composés bouillant aux températures plus élevées sont aussi le résultat de la réaction exprimée par la deuxième équation.

Le composé dont je m'occupe présente avec le glycol des rapports analogues à ceux qui existent entre l'acide sulfurique de Nordhausen et l'acide sulfurique monohydraté (1), ou le chromate de potasse ordinaire avec le bichromate de

(1) Le sel cristallisable, que l'acide sulfurique de Nordhausen forme avec la potasse et dont la découverte est due à M. Jaquelain, démontre parfaitement que cet acide est une combinaison définie et non un melange comme on l'avait prétendu.

Digitized by Google

potasse, ainsi que le démontrent les formules

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2 \qquad \left.\begin{matrix} S\,O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2 \qquad \left.\begin{matrix} Cr\,O^2 \\ K^2 \end{matrix}\right\}O^2$$

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^3 \qquad \left.\begin{matrix} S\,O^2 \\ S\,O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^3 \qquad \left.\begin{matrix} Cr\,O^2 \\ Cr\,O^2 \\ K^2 \end{matrix}\right\}O^3.$$

Ce composé est produit par la condensation de 2 molécules de glycol en une seule avec élimination de 1 molécule d'eau :

$$\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2 \\ \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2 \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^3 + H^2O.$$

Cette combinaison tient à la fois aux éthers et aux alcools. On peut considérer l'éther ordinaire comme produit par la condensation de 2 molécules d'alcool éthylique avec élimination de 1 équivalent d'eau; l'éther du glycol proprement dit est le produit de la condensation de 2 molécules de glycol avec élimination de 2 molécules d'eau. Or le composé dont il est question est le résultat de la condensation de 2 molécules de glycol avec élimination d'un seul équivalent d'eau, et on peut le regarder sous ce rapport comme un éther intermédiaire, ainsi que je l'avais appelé dans ma première communication. D'un autre côté, par suite de cette réaction incomplète, il lui reste, comme l'indique la formule, 2 atomes d'hydrogène typique remplaçables par les radicaux, comme dans les alcools. Sous ce rapport, il peut être considéré comme un alcool, ainsi que l'a fait M. Wurtz, qui appelle ce composé *glycol diéthylénique,* dénomination plus commode que la première.

Les produits bouillant à des températures plus élevées n'étaient pas encore étudiés lorsque M. Wurtz, en faisant réagir l'oxyde d'éthylène sur l'eau, a pu former non-seule-

Digitized by Google

ment le glycol et l'alcool diéthylénique, mais encore quelques-uns de ces composés. C'est à lui qu'appartient l'idée de les envisager comme étant le résultat de condensations plus élevées (1).

Alcool triéthylénique. — Lorsqu'on soumet à la distillation les produits de la réaction du bromure d'éthylène sur l'alcool et lorsque l'alcool diéthylénique, liquide bouillant vers 245°, a passé, le thermomètre monte toujours, et on peut séparer, en fractionnant le liquide, un composé bouillant vers 290°. Les analyses de la portion qui distille entre 285 et 295° ont donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},281$ de la substance ont produit $0^{gr},493$ d'acide carbonique et $0^{gr},236$ d'eau.

II. $0^{gr},280$ ont produit $0^{gr},490$ d'acide carbonique et $0^{gr},23$ d'eau.

En centièmes :

	Expériences. I.	Expériences. II.		Théorie.
C...	47,85	47,73	C^6 ...	48,00
H...	9,32	9,29	H^{14}...	9,33
O...	»	»	O^4 ...	42,67
				100,00

Ces résultats conduisent à la formule

$$C^6 H^{14} O^4 = \left.\begin{matrix} 3\,(C^2 H^4) \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4.$$

Ce corps est l'alcool triéthylénique obtenu par M. Wurtz par l'action directe de l'oxyde d'éthylène sur l'eau; il en possède toutes les propriétés.

Le liquide restant a été fractionné dans le vide en maintenant la pression à $0^m,025$, sauf quelques petites oscilla-

(1) Wurtz, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLIX, p. 813; novembre 1859.

Digitized by Google

tions de la colonne barométrique. On a pu séparer ainsi trois autres composés.

Alcool tétréthylénique. — L'analyse du premier, bouillant vers 230°, sous cette pression, a donné le résultat suivant :

$0^{gr},3275$ de la substance ont fourni 0,591 d'acide carbonique et 0,272 d'eau.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
C.....	49,25	C^8....	49,46
H.....	9,23	H^{12}....	9,00
O.....	»	O^5....	41,54
			100,00

D'où la formule

$$C^8H^{12}O^5 = \frac{4(C^2H^4)}{H^2}\Big\}O^5.$$

C'est l'alcool que M. Wurtz a décrit (1) et qu'il a obtenu par l'action de l'acide acétique sur l'oxyde d'éthylène, et par la saponification de l'acétate tétréthylénique. Le fractionnement dans le vide a été poussé plus loin. Je voulais, en agissant ainsi, non-seulement obtenir des corps nouveaux, mais aussi m'assurer que des condensations successives, dans l'action des bromures diatomiques sur les alcools diatomiques, vont au delà de toute limite. Grâce à ce procédé, j'ai pu isoler deux nouveaux termes de cette série des alcools condensés, en m'arrêtant là où la méthode employée devenait insuffisante à opérer l'isolement.

Alcool pentéthylénique (2). — Ce composé, bouillant vers 281° sous la pression de $0^m,025$, est un liquide vis-

(1) Wurtz, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. L, p. 1195; juin 1860.

(2) Lourenço, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LI, p. 365; septembre 1860.

Digitized by Google

queux comme la glycérine, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Les analyses ont donné le résultat suivant :

I. $0^{gr},283$ de la substance ont fourni $0,5235$ d'acide carbonique et $0,237$ d'eau.

II. $0^{gr},329$ de la substance ont donné $0,6065$ d'acide carbonique et $0,2848$ d'eau.

En centièmes :

	Expériences.				
	I.	II.	Moyenne.		Théorie.
C...	50,41	50,27	50,34	C^{10}...	50,42
H...	9,31	9,62	9,465	H^{22}...	9,24
O...	»	»	»	O^{6}....	40,34
					100,00

De là la formule

$$C^{10}H^{22}O^{6} = \left.\begin{matrix}5\,(C^{2}H^{4})\\H^{2}\end{matrix}\right\}O^{6}.$$

C'est un nouveau composé que j'ai désigné sous le nom d'*alcool pentéthylénique.*

Alcool hexéthylénique (1). — Le troisième et dernier composé qui a pu être isolé est un liquide bouillant vers 325° sous la pression de $0^{m},025$. Il ne se distingue du précédent que par une plus grande viscosité; son analyse a donné les résultats suivants :

$0^{gr},263$ de la substance ont produit $0,4909$ d'acide carbonique et $0,216$ d'eau.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
C.....	50,87	C^{12}...	51,06
H.....	9,13	H^{26}...	9,06
O.....	»	O^{7}....	33,98
			100,00

(1) Lourenço, *loc. cit.*

Digitized by Google

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{12}H^{26}O^{7} = \left.\begin{matrix} 6\,(C^{2}H^{4}) \\ H^{2} \end{matrix}\right\} O^{7}.$$

Ce composé, d'une condensation plus élevée, a été appelé *alcool hexéthylénique*.

Tous les produits dont je viens de parler passent à la distillation sous la pression ordinaire, sans décomposition ; seulement, dans ce cas, leur séparation est impossible, la température de leur point d'ébullition étant trop élevée.

Ici, dans les conditions où le fractionnement a été opéré, le point d'ébullition s'abaissait de 95° environ, l'alcool hexéthylénique bouillirait vers 420° sous la pression ordinaire. Lorsque ce composé eut passé à la distillation, il restait encore dans le ballon une grande quantité de produits bouillant à des températures de plus en plus élevées. Si l'opération est conduite pendant un temps assez long et avec un excès de glycol, on peut obtenir des combinaisons de plus en plus condensées, formant une série dont le terme général serait

$$n\,\left.\begin{matrix} (C^{2}H^{4}) \\ H^{2} \end{matrix}\right\} O^{n+1}.$$

Ces composés deviennent de plus en plus visqueux à mesure que leur complication moléculaire augmente, et l'on remarque une différence de 45° environ entre leurs points d'ébullition.

On se rend compte de la formation de ces composés en considérant que le glycol bromhydrique réagit sur le glycol et les alcools condensés, ainsi que je l'ai constaté par des expériences directes.

Cette réaction peut être représentée par l'équation générale

$$n\left.\begin{matrix} (C^{2}H^{4}) \\ H^{2} \end{matrix}\right\} O^{n+1} + \left.\begin{matrix} C^{2}H^{4} \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ Br \end{matrix} = (n+1)\left.\begin{matrix} (C^{2}H^{4}) \\ H^{2} \end{matrix}\right\} O^{n+2} + HBr.$$

Digitized by Google

L'acide bromhydrique formé, réagissant sur le glycol en excès, régénère le glycol bromhydrique, qui à son tour réagit sur les alcools condensés et porte ainsi la condensation à des degrés de plus en plus élevés.

Au contraire, l'action de l'oxyde d'éthylène sur l'eau et sur le glycol, qui donne lieu à ces condensations successives, comme le démontrent les expériences de M. Wurtz, paraît s'épuiser. Chaque molécule d'oxyde d'éthylène, combiné avec l'eau ou avec le glycol, semble affaiblir la capacité de combinaison des composés formés avec une nouvelle molécule du même oxyde.

Il ne sera pas inutile de remarquer ici que la composition centésimale de ces différents termes condensés tend vers une limite qui est la composition centésimale de l'oxyde d'éthylène. On n'atteint rigoureusement cette limite qu'en la poussant à l'infini. Mais la différence entre la composition centésimale de deux termes rapprochés, à partir de l'alcool hexéthylénique, est assez petite pour entrer dans les erreurs inévitables de l'analyse organique; le chimiste qui verrait donc deux ou plusieurs termes de cette série sans connaître leur origine y trouverait des combinaisons ayant même composition chimique et suivant un parallélisme dans leurs dérivés, mais présentant des différences dans leurs caractères physiques. Ce fait est d'une grande importance. Il nous démontre que la composition centésimale et même les réactions chimiques sont souvent insuffisantes pour déterminer la molécule chimique de certains composés, et qu'il peut exister des corps organiques ou inorganiques ayant la même composition centésimale apparente, présentant les mêmes réactions, et étant cependant entièrement différents l'un de l'autre par leur degré de condensation.

Passons à la seconde phase de l'opération. Lorsqu'on fait réagir le bromure d'éthylène sur le glycol à une température supérieure à 130°, on obtient des résultats com-

Digitized by Google

plétement différents de ceux que je viens d'exposer; le bromure se dissout rapidement dans le glycol, et le liquide brunit, en laissant déposer un peu de charbon, si la température est assez élevée. L'ouverture du tube donne lieu à un léger dégagement de gaz. En soumettant le produit de l'opération à la distillation, le liquide commence à bouillir vers 85°, et le thermomètre monte graduellement à des températures de plus en plus élevées. Si on laisse durer l'opération pendant quatre jours, et si pendant tout ce temps on maintient la température à 160°, le fractionnement permet de séparer les composés suivants : 1° un corps non bromé bouillant vers 95°; 2° le bromure d'éthylène non attaqué; 3° le glycol bromhydrique; 4° enfin, à la place des alcools condensés qui disparaissent, on trouve leurs éthers bromhydriques; ceci tient à ce que l'acide bromhydrique formé agit à cette température sur le glycol et sur les alcools condensés, en vertu de la réaction suivante (1) :

$$n\left(\begin{matrix}C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^{n+1} + HBr = n\left(\begin{matrix}C^2H^4\\H\end{matrix}\right\}O^n + H^2O.$$

Par suite de la multiplicité des corps qui se forment dans cette réaction, il est aisé de comprendre que l'on n'obtienne de chacun d'eux que des quantités peu considérables, et qu'il soit difficile de les avoir complétement purs.

Glycol bromhydrique. — Ce composé forme le premier terme de la série des éthers que j'ai étudiés. Il a été préparé pour la première fois dans cette réaction, et n'a pas encore été décrit. C'est un liquide mobile, incolore, plus lourd que l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, et assez soluble dans l'eau dont il se sépare par l'addition du carbonate de potasse; son point d'ébullition est vers 155°. Il dégage de l'oxyde d'éthylène par l'action de la dissolution de potasse, comme le glycol chlorhydrique de M. Wurtz.

(1) Lourenço, *loc. cit.*

Digitized by Google

Sa composition a été déterminée par les analyses suivantes :

I. $0^{gr},542$ de la substance ont donné 0,385 d'acide carbonique et 0,196 d'eau.

II. $0^{gr},3885$ ont donné 0,273 d'acide carbonique et 0,143 d'eau.

III. $0^{gr},439$ ont donné 0,655 de bromure d'argent.

En centièmes :

	Expériences.			
	I.	II.	III.	Théorie.
C...	19,36	19,17	»	C^2... 19,20
H...	4,02	4,15	»	H^4... 4,00
Br...	»	»	63,31	Br... 64,00
C...	»	»	»	O... 12,80
				100,00

Ces résultats conduisent à la formule

$$C^2H^5BrO = \begin{matrix} C^2H^4 \\ H \end{matrix} \Big\} \begin{matrix} O \\ Br \end{matrix}$$

L'opération complétement terminée, les alcools condensés disparaissent. En fractionnant le liquide restant, on ne trouve que des composés bromés. Dans la plupart des opérations que j'ai entreprises, je n'ai trouvé que de petites quantités de ces alcools, qu'il est facile de faire disparaître en laissant passer dans le liquide un courant d'acide bromhydrique et en le chauffant au bain-marie pendant quelques heures.

J'ai séparé ainsi les deux composés suivants : l'un bouillant vers 205° et l'autre vers 250°. Il est resté du liquide bouillant à des températures plus élevées. C'était sans doute un mélange d'éthers provenant d'alcools d'une condensation plus avancée.

Alcool diéthylénique monobromhydrique. — Le liquide

Digitized by Google

bouillant vers 205° est limpide, aromatique, légèrement ambré, brûlant avec une flamme bordée de vert, soluble dans l'alcool et l'éther, plus soluble dans l'eau que le glycol bromhydrique. Il se sépare de ce liquide très-incomplétement lorsqu'on y ajoute du carbonate de potasse. Les analyses que je présente ici ont été faites avec des produits obtenus dans des opérations différentes et qui ont passé entre 200 et 210°.

I. $0^{gr},499$ de la substance ont donné 0,505 d'acide carbonique et 0,250 d'eau.

II. $0^{gr},284$ de la même substance ont donné 0,291 d'acide carbonique et 0,142 d'eau.

III. $0^{gr},402$ ont donné 445 de bromure d'argent.

En centièmes :

	Expériences.				
	I.	II.	III.		Théorie.
C...	27,60	27,95	»	C^2...	28,40
H...	5,57	5,55	»	H^7...	5,33
Br...	»	»	47,09	Br...	47,34
				O...	28,93
					100,00

Ces analyses conduisent à la formule

$$C^4H^8O^2Br = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O^2 \\ Br \end{matrix}$$

Alcool triéthylénique monobromhydrique. — Le liquide bouillant vers 250° a été analysé en prenant le liquide qui passe entre 245 et 255°. Il est légèrement jaunâtre, plus visqueux que le précédent, soluble dans l'alcool, l'éther, et l'eau dont il ne se sépare plus par l'addition du carbonate de potasse. Il se décompose partiellement par la distillation sous la pression ordinaire, ainsi que les éthers

Digitized by Google

d'un degré de condensation supérieur. Son analyse a donné les résultats suivants :

0^{gr},384 de la substance ont produit 0,465 d'acide carbonique et 0,205 d'eau.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
C.....	33,88	C^6.....	33,80
H.....	5,94	H^{13}.....	6,10
		Br.....	37,70
		O^3.....	22,40
			100,00

Ces nombres correspondent à la formule de l'éther bromhydrique de l'alcool triéthylénique

$$\left.\begin{matrix} 3(C^2H^4) \\ H \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O^3 \\ Br \end{matrix} = C^6H^{13}O^3Br.$$

La détermination du carbone et de l'hydrogène, d'un des corps bouillant aux températures intermédiaires aux points d'ébullition des produits précédents, m'avait fait penser que dans cette réaction il se formait des éthers de la forme

$$n\,C^2H^4\left\{\begin{matrix} O^{n-1} \\ Br^2 \end{matrix}\right. .$$

Mais j'ai trouvé dans les dosages du brome des quantités plus petites que celles qui conviendraient à cette formule. Je suis porté à croire que ce n'étaient là que des mélanges. Cependant on obtient ces éthers en traitant les éthers bromhydriques précédents par le bromure de phosphore, et en empêchant l'élévation de température. On ajoute alors de l'eau en quantité suffisante pour détruire l'excès de per-

Digitized by Google

bromure; on neutralise le liquide par le carbonate de potasse et on recueille le produit qui surnage. Après l'avoir desséché sur du chlorure de calcium, on le soumet à la distillation. En opérant ainsi, j'ai obtenu un liquide bouillant vers 185°. Ce liquide paraît être de l'alcool diéthylénique dibromhydrique. Je reviendrai prochainement sur ces composés en étudiant leur action sur l'ammoniaque.

Éther du glycol, ou anhydride diéthylénique. — On sépare et on purifie le liquide bouillant vers 95° de la manière suivante : Le produit brut de l'action du bromure d'éthylène sur le glycol est soumis à la distillation au bain-marie; du carbonate de potasse bien desséché est ajouté au liquide qui passe à cette température. Le liquide, après une légère agitation, se divise en deux couches : la couche inférieure est formée par l'eau tenant en dissolution du carbonate de potasse, et la couche supérieure est constituée par un liquide mobile souillé d'une petite quantité de composés bromés. On le purifie en le laissant digérer sur de la potasse récemment fondue et en le distillant sur ce corps. Il faut répéter l'opération plusieurs fois, afin que les composés bromés soient totalement détruits. Le liquide ainsi obtenu, desséché sur du chlorure de calcium sec, passe vers 95°. C'est un liquide mobile, aromatique, soluble dans l'eau, l'éther et l'alcool. Exposé à l'action d'un mélange réfrigérant, ce corps cristallise, et les cristaux fondent à la température ordinaire.

Les analyses faites sur des produits provenant de deux opérations différentes et passant entre 90 et 98° conduisent aux résultats suivants :

I. 0^{gr}, 183 de la substance ont fourni 0,362 d'acide carbonique et 0,152 d'eau.

II. 0^{gr}, 352 de la même substance ont donné 0,695 d'acide carbonique et 0,290 d'eau.

Digitized by Google

En centièmes :

	Expériences. I.	Expériences. II.	Théorie.	
C....	53,94	53,85	C^4....	54,54
H....	9,23	9,15	H^8....	9,09
O....	»	»	O^2....	36,37
				100,00

Ces analyses conduisent à la formule suivante

$$C^4H^8O^2 = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \end{matrix}\right\} O^2.$$

J'ai signalé (1) il y a plus de deux ans ce composé, et je l'ai considéré comme l'éther du glycol qui prend naissance dans cette réaction par suite de la décomposition des alcools bromhydriques condensés. En effet, ce composé se forme pendant la distillation même de ces éthers, lorsqu'on distille le produit brut, encore souillé de matières charbonneuses. Les produits passant à une température élevée, distillés de nouveau, commencent à bouillir à 90°. On peut alors en séparer le composé dont il s'agit. D'ailleurs il est facile de se rendre compte de cette formation. Les composés condensés qui ne peuvent pas distiller sans décomposition, tels que l'acide sulfurique de Nordhausen, l'acide dilactique, l'acide succino-éthylénique, se dédoublent.

La nature des corps qui prennent naissance dans ce dédoublement dépend de leur stabilité relative. Les formules suivantes indiquent la manière d'après laquelle ces décompositions s'effectuent :

Acide sulfurique de Nordhausen.	Acide dilactique.	Acide succino-éthylénique.
$\left.\begin{matrix} SO^2 \\ SO^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ \\ O^2 \end{matrix}$	$\left.\begin{matrix} C^2H^4O \\ C^2H^4O \\ H^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ \\ O^2 \end{matrix}$	$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^4H^4O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O^2 \\ \\ O \end{matrix}$

(1) *Bulletin de la Société Chimique*, p. 207; année 1860.

Digitized by Google

Tandis que les deux premiers composés se scindent en anhydrides et en acides normaux, le dernier se dédouble en eau et en glycol succinique. Les éthers bromhydriques condensés supérieurs se dédoublent dans les mêmes conditions et de la même manière en éthers de glycol et en éthers bromhydriques d'une condensation inférieure d'après l'équation :

$$n\,(C^2H^4)\left\{\begin{matrix}O^n\\H\\Br\end{matrix}\right. = (n-2)\,(C^2H^4)\left\{\begin{matrix}O^{n-2}\\H\\Br\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right\}O^2.$$

Il est possible que l'alcool diéthylénique monobromhydrique, traité convenablement par une dissolution de potasse, donne ce composé. Il est aussi probable que les autres éthers monobromhydriques ou monochlorhydriques d'une condensation supérieure donneraient une série de composés métamériques dont le terme général serait $n\,(C^2H^4O)$.

J'y reviendrai plus tard dans mes recherches sur ce sujet.

M. Wurtz est arrivé par une méthode différente à préparer un composé auquel ce savant chimiste a donné la formule

$$C^4H^8O^2,$$

qui s'accorde avec le résultat de ses analyses et la densité de la vapeur du produit. Cette formule, je l'ai attribuée au composé appelé par moi *éther du glycol*. Ces deux composés, par leur mode de formation et leurs propriétés, me paraissent identiques. Cependant la différence de 10°, qui existe entre leurs points d'ébullition, me laisse des doutes; du reste, l'un et l'autre cristallisent par le refroidissement.

Action des glycols mono et dichlorhydriques sur le glycol.

Le chlorure d'éthylène ou le glycol dichlorhydrique ne

Digitized by Google

réagissent pas sur le glycol, même à une température de 160°. Les deux liquides se dissolvent à chaud l'un dans l'autre et se séparent en se refroidissant, et on peut les isoler par la distillation. Le glycol monochlorhydrique, au contraire, agit de la même manière que le glycol monobromhydrique, et donne naissance aux alcools condensés. Voici l'expérience faite en vue d'obtenir des éthers chlorhydriques condensés. Un équivalent de glycol chlorhydrique a été mis en contact avec 2 équivalents de glycol, et le mélange a été chauffé vers 140° dans un tube scellé à la lampe, pendant trente-deux heures. Le tube a été ensuite ouvert, on y a fait passer un courant d'acide chlorhydrique à saturation, et on l'a chauffé pendant douze heures au bain-marie; le produit ainsi préparé, neutralisé par le carbonate de soude, se sépare en deux couches. La couche inférieure est formée par de l'eau tenant en dissolution du chlorure de potassium et du carbonate de potasse, et la couche supérieure est formée d'un mélange d'éthers chlorhydriques des alcools condensés. Ce mélange, desséché sur du chlorure de calcium et fractionné, laisse passer différents composés que j'indiquerai provisoirement, me proposant d'en faire l'histoire complète lorsque de nouvelles recherches me le permettront.

Glycol diéthylénique monochlorhydrique. — Le liquide passant entre 180° et 185° est limpide, très-réfringent, assez soluble dans l'eau, dont il se sépare par l'addition du carbonate de potasse. Il se dissout dans l'alcool et l'éther en toutes proportions, et a donné à l'analyse les nombres :

I. 0^{gr},252 de la substance ont fourni 0,351 d'acide carbonique et 0,171 d'eau.

II. 0^{gr},286 de la substance ont donné 0,397 d'acide carbonique et 0,187 d'eau.

III. 0^{gr},527 ont donné 0,592 de chlorure d'argent.

Digitized by Google

En centièmes :

	Expériences. I.	II.	III.		Théorie.
C....	37,98	37,86	»	C^4....	38,55
H....	7,54	7,26	»	H^9....	7,23
Cl....	»	»	27,46	Cl....	28,51
O....	»	»	»	O^2....	25,71
					100,00

D'où la formule

$$C^4H^9O^2Cl = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 \\ Cl.$$

Alcool triéthylénique monochlorhydrique. — Le liquide passant entre 222 et 232° à la distillation fractionnée est un liquide visqueux, limpide, aromatique comme les précédents, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, brûlant avec une flamme bordée de vert. Son analyse a donné les nombres suivants :

0gr, 229 de la substance ont produit 0,353 d'acide carbonique et 0,165 d'eau.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
C.....	42,04	C^6.....	42,73
H.....	8,01	H^{13}.....	7,71
Cl.....	»	Cl.....	21,07
O.....	»	O^3.....	28,49
			100,00

nombres qui correspondent à ceux qu'exige la formule

$$C^6H^{13}O^3Cl = \left.\begin{matrix} 3(C^2H^4) \\ H \end{matrix}\right\} O^3 \\ Cl$$

de *l'alcool triéthylénique monochlorhydrique*.

Digitized by Google

Alcool tétréthylénique monochlorhydrique.—Le liquide passant entre 262° et 272° à la distillation fractionnée est encore plus visqueux que le précédent, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, brûlant avec une flamme bordée de vert. Son analyse a fourni les résultats suivants :

0gr,319 de la substance ont produit 0,524 d'acide carbonique et 0,247 d'eau.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
C.....	44,80	C^8.....	45,18
H.....	8,60	H^{17}.....	8,00
Cl.....	»	Cl.....	16,71
O.....	»	O^4.....	30,11
			100,00

nombres qui correspondent à la formule de l'alcool tétréthylénique monochlorhydrique :

$$C^8H^{17}O^4Cl = \begin{matrix} 4\,(C^2H^4) \\ H \end{matrix} \Big\} \begin{matrix} O^4 \\ Cl. \end{matrix}$$

Action des acides diatomiques sur le glycol.

Comme les acides monoatomiques, les acides biatomiques peuvent se combiner au glycol en diverses proportions en éliminant 1 ou 2 équivalents d'eau. On a fait peu d'expériences là-dessus. En voici une qui a été réalisée avec le glycol et l'acide succinique. L'acide salicylique m'a paru se comporter de la même manière.

Acide succino-éthylénique.— Des quantités équivalentes de glycol et d'acide succinique ont été chauffées de 180 à 200° pendant dix heures, dans un tube scellé à la lampe. L'acide succinique, insoluble dans le glycol à froid, s'y est complétement dissous au moyen de la chaleur vers 150°. Par le refroidissement, j'ai obtenu un liquide limpide,

Digitized by Google

homogène, huileux, de la consistance de la glycérine, d'une saveur acide, donnant une réaction fortement acide aux papiers réactifs et se décomposant par la distillation. Ce liquide, abandonné à lui-même pendant vingt-quatre heures, s'est pris en une masse de petits cristaux fondant au-dessous de 100°.

Les analyses de ce liquide débarrassé du petit excès de glycol employé, en le chauffant jusqu'à 200°, et l'analyse des cristaux lavés à deux ou trois reprises par de petites quantités d'alcool, exprimé et desséché, ont donné les résultats suivants, qui s'accordent entre eux :

I. $0^{gr},406$ de la substance ont produit $0,6565$ d'acide carbonique et $0,242$ d'eau.

II. $0^{gr},308$ de la substance ont produit $0,499$ d'acide carbonique et $0,178$ d'eau.

III. $0^{gr},506$ de la substance ont produit $0,825$ d'acide carbonique et $0,2895$ d'eau.

IV. $0^{gr},254$ de la substance ont produit $0,4105$ d'acide carbonique et $0,1465$ d'eau.

Cette quatrième et dernière analyse se rapporte aux cristaux de l'acide.

En centièmes :

	Expériences.						
	I.	II.	III.	IV.	Moyenne.		Théorie.
C...	44,01	44,18	44,47	44,08	44,20	C^6....	44,44
H...	6,62	6,42	6,39	6,41	6,24	H^{10}:..	6,16
O	»	»	»	»	»	O^5...	49,40
							100,00

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^6H^{10}O^5 = C^4H^4O^2 \left\{ \begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix} \right\} O^3.$$

Cette combinaison possède une constitution analogue à

Digitized by Google

celle du glycol diéthylénique, et peut être considérée comme ce composé lui-même, dans lequel le radical éthylène serait remplacé par le radical succinique, ainsi qu'on le voit par les formules

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^4H^4O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2, \qquad \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

Acide succino-éthylénique. — Glycol diéthylénique.

J'ai désigné ce composé par le nom d'*acide succino-éthylénique*. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'eau et dans l'éther. Il se dissout très-facilement dans un mélange de ces deux derniers corps. La réaction qui lui donne naissance peut être représentée par cette équation

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} C^4H^4O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^4H^4O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + H^2O.$$

Les composés de ce genre, alcools ou acides, formés de deux radicaux diatomiques, identiques ou différents, présentent le caractère suivant : dès que leur atomicité est bien déterminée, ils prouvent que les radicaux qui les composent sont diatomiques, par suite de l'impossibilité où l'on se trouve de dédoubler leurs formules. On peut donc se servir de ce procédé pour déterminer l'atomicité de certains acides diatomiques, dont la véritable formule est encore contestée par certains chimistes.

La basicité de l'acide succino-éthylénique a été déterminée par l'analyse de son sel d'argent. La solution de cet acide, neutralisée par l'ammoniaque et débarrassée de l'excès de la base, a été précipité à chaud par l'azotate d'argent neutre ; il s'est formé un précipité blanc, gélatineux, caillebotté, très-volumineux, très-soluble dans les acides, même dans l'acide acétique. Ce précipité lavé, exprimé dans du pa-

Digitized by Google

pier buvard, desséché sur l'acide sulfurique, a donné, avec le produit de deux opérations différentes faites avec la même solution, les résultats suivants :

En centièmes :

	Expériences.		Théorie.	
	I.	II.	Sel à 1 équiv. d'argent.	Sel à 2 équiv. d'argent.
C...	20,59	21,57	C... 26,75	19,15
H...	2,42	2,58	H... 3,72	2,12
Ag...	54,48	51,77	Ag... 40,25	57,44
O...	»	»	O... 29,28	21,29
			100,00	100,00

Il résulte de ces nombres qu'il s'est formé une quantité notable de succino-éthylénate monargentique ; les nombres obtenus cependant se rapprochent davantage de ceux qui correspondent au sel à 2 équivalents d'argent.

M. Simpson a obtenu une combinaison acide de l'acide sulfurique et du glycol ; suivant ces expériences, ce composé aurait la formule $C^2H^6SO^4$. Ce composé, d'après sa formation, paraît appartenir au même type que l'acide succino-éthylénique, comme l'indiquent les formules

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3, \quad \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^4H^4O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3, \quad \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ SO^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3.$$

Glycol succinique.—L'acide succino-éthylénique, soumis à une température élevée, 300°, perd de l'eau, et par le refroidissement donne une masse cristalline, fusible à 90° environ. Cette matière fond dans l'eau bouillante en une masse épaisse, qui se solidifie par le refroidissement, et ne donne à l'eau aucune réaction acide si l'acide succino-éthylénique employé est pur. Cette propriété m'a fourni le moyen de débarrasser la matière de l'acide succinique et succino-éthylénique libres. La masse solide a été fondue

Digitized by Google

dans l'eau et le liquide décanté à deux ou trois reprises. On a exprimé ensuite le produit entre des doubles de papier buvard, et on l'a desséché à 160°. L'analyse de ce corps a donné les résultats suivants, qui se rapportent aux analyses des produits de deux opérations :

I. $0^{gr},260$ de la substance ont donné 0,4709 d'acide carbonique et 0,133 d'eau.

II. $0^{gr},4145$ de la substance ont donné 0,752 d'acide carbonique et 0,221 d'eau.

En centièmes :

	Expériences.			
	I.	II.		Théorie.
C...	49,39	49,48	C^4...	50.00
H...	5,68	5,92	H^8...	5,65
O...	»	»	O^4...	44,44
				100,00

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^6H^8O^4 = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^4H^4O^2 \end{matrix}\right\} O^2,$$

de laquelle il résulte que ce composé est du glycol succinique. Cet éther, complétement neutre, insoluble dans l'eau et dans l'éther, se dissout assez facilement dans l'alcool bouillant, et par le refroidissement il se précipite en très-petits cristaux ; il se décompose par la distillation.

Cette combinaison et l'éther du glycol dont on a parlé plus haut sont les seuls composés diatomiques dans lesquels les 2 atomes d'hydrogène typique soient remplacés par un radical diatomique.

Action de l'acide oxalique sur le glycol.

Cet acide se comporte avec le glycol comme il se comporte avec la glycérine ; il se dédouble en acide formique et en acide carbonique. La décomposition commence un peu

Digitized by Google

au-dessous de 100°, et permet de préparer une grande quantité d'acide formique avec un poids limité de glycol.

CONCLUSIONS DE LA SECONDE PARTIE.

De tout ce qui précède on peut tirer les conclusions suivantes : Dans les composés monoatomiques la combinaison ou la condensation de 2 molécules d'un même corps ou de deux corps différents ne se fait qu'avec l'élimination d'une seule molécule d'eau, et ne forme ainsi qu'un seul ordre de composés, éthers ou acides anhydres. Dans les composés diatomiques la combinaison ou la condensation de 2 molécules donne naissance à deux ordres de combinaisons formées par l'élimination de 1 ou de 2 molécules d'eau.

Ce dernier ordre correspond aux éthers ou aux acides anhydres monoatomiques. Tout l'hydrogène typique qu'ils contenaient étant éliminé à l'état d'eau, ils sont complétement neutres et saturés. Dans les combinaisons au contraire formées par l'élimination d'un seul équivalent d'eau, ils conservent 2 atomes d'hydrogène typique et donnent naissance aux composés intermédiaires fonctionnant comme des alcools ou comme des acides copulés simples ou mixtes, suivant que les radicaux qui entrent dans la combinaison appartiennent à un même acide ou alcool, ou bien à deux acides ou alcools différents.

Dans les composés monoatomiques, la condensation s'arrête au premier degré; dans les composés diatomiques, les condensations successives forment une série de combinaisons qui restent constamment diatomiques en perdant à chacune d'elles 2 atomes d'hydrogène typique à l'état d'eau. Tout porte à croire qu'à chacune de ces condensations correspondent des composés formés par l'élimination de 2 molécules d'eau, ce qui donnerait naissance à une série de combinaisons métamères de l'oxyde d'éthylène. La propriété de se condenser ainsi paraît n'appartenir qu'aux composés auxquels correspondent des anhydres qui en dé-

Digitized by Google

rivent par une simple soustraction d'eau, ainsi que l'oxyde d'éthylène dérive du glycol, le lactide de l'acide lactique, l'acide sulfurique anhydre de l'acide sulfurique monohydraté. D'une manière générale les condensations successives n'ont lieu que dans les composés polyatomiques.

Ce qui est remarquable, c'est le nombre considérable des combinaisons nouvelles que les réactions dont nous venons de parler nous font entrevoir. A ne considérer que les quatre hydrocarbures dont M. Wurtz nous a fait connaître les glycols, il y aurait, en les combinant deux à deux, dix alcools copulés à deux radicaux simples ou mixtes, et chacun de ces alcools correspondrait à deux éthers pour chaque alcool ou acide monoatomique. La combinaison de ces quatre glycols avec les acides bibasiques donnerait encore un grand nombre d'acides copulés diatomiques. Ce nombre serait bien plus considérable si l'on combinait deux à deux les alcools condensés correspondants à chacun de ces glycols. Les méthodes à l'aide desquelles nous pouvons réaliser les combinaisons indiquées nous sont actuellement parfaitement connues.

TROISIÈME PARTIE.

ACTION DES CHLORURES ET DES ACIDES TRIATOMIQUES SUR LA GLYCÉRINE.

Action des chlorures triatomiques sur la glycérine.

On a employé dans ces recherches les éthers chlorhydriques de la glycérine même. Leur action sur cet alcool a donné des résultats analogues à ceux que nous venons de constater dans les composés diatomiques. En effet l'action du glycol bromhydrique sur le glycol a produit des alcools diatomiques condensés; celle de la glycérine mono ou dichlorhydrique sur la glycérine a formé les glycérines condensées. Voici quelques expériences qui viennent à l'appui de cette affirmation.

Digitized by Google

On sature complétement par l'acide chlorhydrique gazeux une portion de glycérine étendue d'un tiers de son poids d'eau et chauffée à 100°. On y ajoute une portion égale de glycérine et on chauffe le tout pendant douze à quinze heures dans un bain d'huile à la température de 100°, dans un ballon muni d'un réfrigérant de Liebig, disposé de manière que les produits distillés retombent dans le récipient. Au bout de ce temps, on soumet à la distillation le produit de l'opération, la portion du liquide passant avant 150° est formée d'eau, tenant en dissolution de l'acide chlorhydrique et entraînant avec elle quelques chlorures insolubles; la portion passant entre 150 et 275° sous la pression ordinaire est formée de glycérine dichlorhydrique et de glycérines chlorhydriques condensées dont je m'occuperai plus loin. On soumet le restant du liquide, qui est brun, très-épais, coulant à peine à froid et très-fluide à chaud, à la distillation fractionnée, en maintenant la pression à 10 millimètres; on arrive ainsi à séparer un liquide bouillant entre 220 et 230°, et un autre liquide dont le point d'ébullition, sous la même pression, se trouve entre 275 et 285°.

Alcool diglycérique ou pyroglycérine (1). — Le premier liquide est épais, coulant avec difficulté à froid, insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau à chaud et peu soluble dans l'eau à froid. L'alcool le dissout en toutes proportions. Comme les produits suivants, il brûle avec une flamme très-éclairante, mais un peu fuligineuse. Ses analyses ont donné ces résultats :

I. $0^{gr},430$ de la substance ont produit 0,685 d'acide carbonique et 0,335 d'eau.

II. $0^{gr},324$ de substance ont produit 0,511 d'acide carbonique et 0,251 d'eau.

(1) Lourenço, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LII, p. 359; février 1861.

Digitized by Google

En centièmes :

	Expériences. I.	Expériences. II.		Théorie.
C.....	43,44	43,01	C^6....	43,37
H.....	8,64	8,61	H^{14}...	8,43
			O^5...	48,20
				100,00

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

$$C^6H^{14}O^5 = \left.\begin{matrix} 2(C^3H^5) \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^5.$$

Cette combinaison, formée par la condensation de 2 molécules de glycérine avec élimination de 1 équivalent d'eau, correspond à l'alcool diéthylénique dans la série des alcools polyéthyléniques. Elle est analogue, quant à sa constitution chimique, à l'acide pyrophosphorique de M. Graham et à l'acide phosphoglycérique de M. Pelouze, ainsi que l'indiquent les formules

$$\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ C^3H^5 \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^5, \qquad \left.\begin{matrix} PhO \\ PhO \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^5, \qquad \left.\begin{matrix} PhO \\ C^3H^5 \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^5.$$

J'ai appelé cette combinaison l'*alcool diglycérique* ou la *pyroglycérine*. Les réactions qui lui donnent naissance peuvent être représentées par les équations suivantes, analogues à celles des alcools polyéthyléniques :

1° $$3\left.\begin{matrix} (C^3H^5) \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3 + \left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} O \\ Cl^2 \end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ C^3H^5 \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^6 + 2\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} O^2 \\ Cl \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O;$$

2° $$\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H^5 \end{matrix}\right\} O^3 + \left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} O^2 \\ Cl \end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ C^3H^5 \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^5 + HCl.$$

L'acide chlorhydrique mis en liberté dans cette réaction

Digitized by Google

agit sur la glycérine en excès et régénère la glycérine monochlorhydrique. Celle-ci, par son action sur les glycérines condensées, donne lieu à la formation d'une série d'alcools polyglycériques analogues aux alcools polyéthyléniques, comme le démontrent les composés suivants :

Alcool triglycérique. — Le liquide bouillant entre 275 et 285° sous la pression de 10 millimètres est analogue aux précédents quant à ses propriétés physiques, excepté sa consistance ou sa viscosité qui est plus grande. Voici les nombres donnés par l'analyse :

0gr,225 de la substance ont produit 0,375 d'acide carbonique et 0,179 d'eau.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
C.....	45,45	C^9.....	45,00
H.....	8,84	H^{20}.....	8,33
O.....	»	O^7.....	46,67
			100,00

Ces résultats conduisent à la formule :

$$C^9H^{20}O^7 = \left.\begin{matrix} 3(C^3H^5) \\ H^5 \end{matrix}\right\} O^7.$$

C'est un produit de la condensation de 3 molécules de glycérine avec élimination de 2 molécules d'eau. Il correspond à l'alcool triéthylénique dans la série des alcools biatomiques condensés. C'est l'*alcool triglycérique*. Il paraît perdre un équivalent d'eau par des distillations répétées, et se transforme en son premier anhydride $\left.\begin{matrix} 3(C^3H^5) \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^6$.

Un liquide ainsi obtenu, bouillant entre 230 et 250°, sous la pression de 10 millimètres, a donné à l'analyse les nombres suivants :

0gr,407 de la substance ont produit 0,719 d'acide carbonique et 0,301 d'eau.

Digitized by Google

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
C.....	48,18	C^9.....	48,65
H^{12}.....	8,22	H^{18}....	8,11
O.....	»	O^6.....	43,24
			100,00

d'où la formule

$$C^9H^{18}O^6 = \begin{matrix} 3(C^3H^5) \\ H^3 \end{matrix}\Big\} O^6.$$

Lorsque ces composés sont passés, le thermomètre monte, des produits de plus en plus condensés se présentent comme dans les alcools polyéthyléniques, et la distillation a lieu jusqu'à 320° dans le vide sans décomposition appréciable. Nous pouvons nous rendre compte de la formation de tous les composés condensés qui se produisent par une formule générale analogue à celle des alcools diatomiques condensés :

$$\begin{matrix} n\,R''' \\ H^{n+2} \end{matrix}\Big\} O^{2n+1} + \begin{matrix} R''' \\ H^2 \end{matrix}\Big\} \begin{matrix} O^2 \\ Cl \end{matrix} = \begin{matrix} (n+1)R''' \\ H^{n+3} \end{matrix}\Big\} O^{2n+3} + H\,Cl.$$

Métaglycérine ou *pyroglycide*. — La portion du liquide primitif bouillant entre 170 et 270° sous la pression ordinaire est un mélange de glycérine dichlorhydrique, de pyroglycérine dichlorhydrique bouillant entre 230 et 235°, et de pyroglycérine monochlorhydrique bouillant vers 270°. On sépare de ce mélange la portion passant entre 230° et 270° et on la traite par la potasse caustique récemment calcinée par petites portions. On a soin de chauffer le ballon au commencement de l'opération, vers 100°, dans un bain-marie. Une vive réaction a lieu alors avec formation de chlorure de potassium ; on décante le liquide surnageant pendant qu'il est chaud, et avant que la masse du sel formé soit trop grande, on y ajoute de nouveau des morceaux de potasse. On décante le liquide et on continue l'opération jusqu'à ce que le chlore soit entièrement disparu. On sou-

Digitized by Google

met ensuite le liquide ainsi obtenu à la distillation fractionnée; par ce procédé je suis arrivé à me procurer une petite quantité de liquide bouillant à 245 et 255°, matière incolore, limpide, huileuse, ayant moins de viscosité que la glycérine, soluble dans l'alcool et dans l'eau en toutes proportions.

Son analyse a donné le résultat suivant :

0gr,333 de la substance ont produit 0,589 d'acide carbonique et 0,237 d'eau.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
C.....	48,24	C^6.....	48,65
H.....	7,91	H^{12}.....	8,11
O.....	»	O^2.....	42,24
			100,00

Ceci conduit à la formule

$$C^6H^{12}O^4 = \left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ C^3H^5 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4.$$

Ce composé est métamère avec le glycide, combinaison non encore isolée, mais dont l'existence est mise hors de doute par les belles recherches de M. Reboul sur les fonctions chimiques du glycide chlorhydrique (épichlorhydrine). Ce corps présente les mêmes rapports avec la pyroglycérine que ceux qui lient le glycide à la glycérine :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3}_{\text{Glycérine.}} - H^2O = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Glycide.}}.$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} 2(C^3H^5) \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^5}_{\text{Pyroglycérine.}} - H^2O = \underbrace{\left.\begin{matrix} 2(C^3H^5) \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Pyroglycide.}}.$$

Digitized by Google

J'ai appelé ce composé *pyroglycide* ou *métaglycérine*. Sa formation peut être représentée par cette équation :

$$2\left(\begin{matrix}C^3H^5\\H^3\end{matrix}\right)\left\{\begin{matrix}O^4\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left(\begin{matrix}C^3H^5\\H^2\end{matrix}\right)\left\{\begin{matrix}O^4\\Cl\end{matrix}\right. + H^2O.$$

J'ai obtenu dans mes opérations ce produit toujours en très-petite quantité relativement aux substances employées; cette circonstance paraît être due à ce que le pyroglycide entre directement en combinaison, comme le glycide, avec l'eau formée dans la réaction ou avec d'autres produits glycériques, et passe ainsi à l'état de pyroglycérine ou à l'état de glycérine plus condensée.

La présence du chlorure de potassium, dont il est très-difficile de débarrasser le produit, lui fait subir une décomposition ainsi qu'aux composés glycériques en général. De nouvelles méthodes sont nécessaires pour obtenir ces composés d'une manière plus nette et plus sûre.

Deux modifications de l'acide métaphosphorique, celle de M. Graham et celle de M. Madrell, semblent correspondre aux deux composés métamères cités plus haut. D'autres modifications, décrites par MM. Fleitmann et Hennenberg, sont des produits analogues aux alcools polyglycériques ou à leurs anhydrides.

Il est bon de signaler ici un autre procédé par lequel on obtient des alcools pyroglycériques.

Lorsqu'on distille lentement la glycérine jusqu'à 290°, ce corps se décompose, noircit et se boursoufle. Si on reprend par l'éther la portion qui a passé entre 130 et 260°, sous la pression ordinaire, une partie est dissoute. L'autre partie, insoluble dans l'éther, soumise à la distillation, a donné des composés polyglycériques, bouillant jusqu'au-dessus de 300° sous la pression de 10 millimètres. Voici l'explication la plus naturelle de ce fait. La glycérine, en perdant dans ces conditions 1 équivalent d'eau, produit son anhydride. La combinaison de 1, 2 ou 3 molécules de cet anhydride

Digitized by Google

avec la glycérine forme les composés polyglycériques; ainsi que l'addition de 1, 2 ou 3 molécules de l'oxyde d'éthylène au glycol donne naissance aux alcools polyéthyléniques. La propriété que possède le glycide chlorhydrique (épichlorhydrine) de régénérer les éthers de glycérine de la même manière que l'oxyde d'éthylène régénère les éthers de glycol, vient à l'appui de cette manière de voir. Ce fait nous permet d'expliquer d'une façon plausible la formation des différentes modifications de l'acide métaphosphorique, que MM. Graham, Madrell, Fleitmann et Hennenberg ont obtenues en chauffant jusqu'à 316° le sel de phosphore (PhO^5, NaO, AmO, HO) ou le phosphate acide de soude (PhO^5, NaO, 2HO). Nous pouvons nous rendre compte de leur formation par les équations suivantes :

$$\left.\begin{matrix} PhO \\ Na \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3 - H^2O = \underbrace{\left.\begin{matrix} PhO \\ Na \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Métaphosphate de soude.}} \quad (1)$$

correspond à

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Glycide.}};$$

$$\left.\begin{matrix} PhO \\ Na \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3 + \left.\begin{matrix} PhO \\ Na \end{matrix}\right\} O^2 - H^2O = \underbrace{\left.\begin{matrix} PhO \\ PhO \\ Na^2 \end{matrix}\right\} O^4}_{\begin{matrix}\text{Métaphosphate} \\ \text{insoluble} \\ \text{de M. Madrell.}\end{matrix}}$$

correspond à

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ C^3H^5 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Pyroglycide.}};$$

(1) Cette formule des métaphosphates avait été déjà donnée par MM. Odling et Williamson.

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix}PhO\\PhO\\Na^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}(PhO)\\Na\end{matrix}\right\}O^2 = \underbrace{\left.\begin{matrix}3\,(PhO)\\3\,(NaO)\end{matrix}\right\}O}$$

Metaphosphate de
MM. Fleitmann et Hennenberg.

correspond à

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}3\,(C^3H^4)\\H^2\end{matrix}\right\}O^6}.$$

Anhydride triglycérique.

Ce sont des condensations successives produites par la combinaison directe de l'acide métaphosphorique de M. Graham, acide qui agit ici exactement comme l'oxyde d'éthylène ou le glycide.

M. Graham a rendu un grand service à la science en montrant un premier exemple de la polyatomicité dans l'acide phosphorique; il en a rendu un second non moins important, en montrant pour la première fois un fait de condensation dans l'acide pyrophosphorique. Ce savant chimiste, après avoir décrit dans son travail les trois modifications de l'acide phosphorique, ajoute que peut-être il n'y a que deux seules modifications, l'acide phosphorique ordinaire et l'acide métaphosphorique; que la troisième modification, l'acide pyrophosphorique, ne serait qu'une combinaison des deux autres.

Éthers polyglycériques. — Le glycol dibromhydrique chauffé avec le glycol au-dessus de 130° donne naissance aux éthers bromhydriques des alcools polyéthyléniques. Les glycérines mono et dichlorhydriques chauffées au-dessus de 160° pendant un temps assez long donnent des résultats analogues; il se forme des éthers chlorhydriques des alcools polyglycériques, mais il est impossible de les isoler, à cause de leur multiplicité ou de la proximité de leurs points d'ébullition, ou bien encore parce qu'étant mélangés, ils se condensent pendant la distillation en produisant des éthers chlorhydriques d'une condensation supérieure.

Digitized by Google

Les nombreux essais faits pour isoler les polyglycérines mono et dichlorhydriques se formant dans l'opération qui vient d'être décrite, m'ont donné des produits dont les analyses ont fourni des résultats très-approximatifs, mais jamais exacts.

Il y a un autre moyen qui permet de préparer plus aisément les éthers polyglycériques, et ceci soit parce qu'il donne naissance à un plus petit nombre de composés, soit parce que les combinaisons qui se forment ont leurs points d'ébullition assez écartés pour qu'on puisse les séparer par la distillation fractionnée. Ce moyen réside dans l'action du glycide chlorhydrique (épichlorhydrine) sur les composés glycériques. On sait que ce composé a la propriété de se combiner avec l'eau, les acides et les alcools, et de produire ainsi un éther de la glycérine (1). En faisant réagir cet anhydride sur les composés glycériques, il donne naissance aux éthers polyglycériques, comme le démontrent les expériences suivantes (2).

Pyroglycérine chlorhydrodiéthylique. — On chauffe à 200°, dans un tube scellé à la lampe, de la glycérine diéthylique avec du glycide chlorhydrique en quantités équivalentes. Une certaine portion de ces composés s'unit par addition directe, et il se forme un liquide oléagineux, légèrement coloré en jaune, insoluble ou peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'éther et l'alcool. Sa densité est de 1,11 à la température de 17°; il bout vers 285° sans se décomposer notablement; il brûle avec une flamme colorée en vert sur les bords. Les analyses de ce composé ont donné les résultats suivants :

I. 0^{gr},257 de la substance ont fourni 0,465 d'acide carbonique et 0,203 d'eau.

II. 0^{gr},477 ont produit 0,274 de chlorure d'argent.

(1) Reboul, *Annales de Chimie et de Physique*, 1860.

(2) Lourenço et Reboul, *Comptes rendus*, t. LII, p. 401 ; mars 1861.

Digitized by Google

En centièmes :

	Expériences. I.	Expériences. II.		Théorie.
C.....	49,35	»	C^{10}.....	49,89
H.....	8,82	»	H^{21}.....	8,73
Cl.....	»	14,75	Cl.....	14,75
O.....	»	»	O^4.....	26,63
				100,00

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{10}H^{21}O^4Cl = \begin{matrix} 2(C^5H^5) \\ 2(C^5H^5) \\ H \end{matrix}\Big\}\begin{matrix} O^4 \\ Cl \end{matrix}$$

de l'éther chlorhydrodiéthylique de la pyroglycérine ou alcool pyroglycérique.

Ce composé se produit aussi lorsqu'on chauffe dans des tubes scellés à la lampe un mélange de glycide chlorhydrique et d'alcool à la température de 200°. La réaction est fort complexe. On constate d'abord la formation de la glycérine chlorhydrodiéthylique et des glycérines dichlorhydriques et diéthyliques résultant d'une réaction secondaire déjà étudiée par M. Reboul (1), puis on observe la formation d'une petite quantité d'un liquide dont les propriétés et les analyses démontrent l'identité avec l'éther chlorhydrodiéthylique dont il vient d'être question. Il est formé par l'union directe de l'épichlorhydrine qu'il trouve à l'état naissant.

Pyroglycérine triéthylique. — Des condensations analogues ont lieu lorsqu'on fait réagir le glycide chlorhydrique sur l'éthylate de soude. Le premier produit de cette réaction est la glycérine diéthylique. Lorsque ce produit a passé, le thermomètre monte rapidement vers 280 et 300°. Une seule rectification suffit pour retirer un liquide bouil-

(1) Reboul, *Annales de Chimie et de Physique*, 1860.

Digitized by Google

lant vers 290°. Ce liquide est oléagineux, incolore, inflammable, soluble dans l'eau et soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Sa densité est de 1,00 à la température de 14°. Le carbonate de potasse le sépare de sa dissolution alcoolique. L'analyse de ce liquide a donné ce résultat :

0gr,250 de la substance ont fourni 0,527 d'acide carbonique et 0,237 d'eau.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
C.....	57,49	C^{12}...	57,60
H.....	10,53	H^{16}...	10,40
O.....	»	O^{5}....	32,00
			100,00

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{12}H^{16}O^{5} = \left.\begin{matrix} 2\,(C^{3}H^{5}) \\ 3\,(C^{2}H^{5}) \\ H \end{matrix}\right\} O^{5}.$$

Cet éther a été désigné par nous sous le nom de *pyroglycérine triéthylique* ou d'*alcool diglycérique triéthylique.*

Traité par 1 équivalent de perchlorure de phosphore, en ayant soin d'éviter toute élévation de température, il nous a donné une petite quantité d'un liquide chloré bouillant de 275 à 285°. Ce liquide paraît être l'éther *chlorhydrotriéthylique de l'alcool diglycérique* dont la formule est

$$\left.\begin{matrix} 2\,(C^{3}H^{5}) \\ 3\,(C^{2}H^{5}) \end{matrix}\right\} O^{4} \\ Cl.$$

Alcool triglycérique tétréthylique. — Après avoir séparé le liquide bouillant jusqu'à 200°, il reste encore dans la cornue un liquide oléagineux très-coloré, qu'il est impos-

Digitized by Google

sible de distiller à feu nu sans décomposition. En effectuant la distillation dans le vide, il est facile de constater un point fixe entre 250 et 260°, sous la pression de 10 millimètres. Le liquide recueilli entre ces limites est légèrement jaunâtre, limpide, soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther, et d'une densité de 1,022 à la température de 14°. Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

0gr,211 de la substance brûlée au chromate de plomb ont fourni 0,445 d'acide carbonique et 0,196 d'eau.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
C.....	57,51	C^{17}...	57,95
H.....	10,32	H^{36}...	10,22
O.....	»	O^{7}....	31,83
			100,00

Ces nombres conduisent à la formule

$$\left.\begin{matrix} 3\,(C^{3}H^{5}) \\ 4\,(C^{2}H^{3}) \\ H \end{matrix}\right\} O^{7} = C^{17}H^{36}O^{7}$$

de l'éther tétréthylique de l'alcool triglycérique. Il faut noter que ce composé distille *sans décomposition*, tandis que l'alcool triglycérique, qui lui sert de type, perd à une température ainsi élevée 1 équivalent d'eau par des distillations répétées. Ce fait n'a rien d'extraordinaire. Il en est d'autres plus saillants; le méthylglycol diacétique est un composé stable, tandis qu'à cause de son instabilité il a toujours été impossible d'obtenir par la saponification le méthylglycol lui-même. Il en est de même de la méthylglycérine triéthylique (sous-formiate d'éthyle). Ce composé distille sans décomposition, et jusqu'à ce jour on n'a pu préparer la méthylglycérine.

Ces exemples démontrent que la molécule chimique a be-

Digitized by Google

soin de certains rapports entre ses atomes constituants pour être stable. Dans les cas dont il est ici question, les radicaux acides ou alcooliques servent comme de soutien aux molécules des alcools et les rendent stables.

La formation de tous ces éthers polyglycériques s'explique facilement. Par l'action de l'éthylate de soude, le glycide chlorhydrique se transforme en glycide éthylique :

$$C^3H^5\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^3H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O^2 + ClNa.$$

Ce composé, s'unissant directement à l'alcool libre de l'éthylate, donne naissance à la glycérine diéthylique :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^3H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Éthyglycide.}} + \left.\begin{matrix}C^3H^5\\H\end{matrix}\right\}O = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^3H^5\\2\,(C^2H^5)\\H\end{matrix}\right\}O^3}_{\begin{matrix}\text{Glycérine}\\\text{diéthylique.}\end{matrix}}.$$

Ce dernier composé, en se combinant avec 1 ou 2 molécules de glycide éthylique, produit les éthers éthyliques des alcools polyglycériques, de la même manière que le glycol, en se combinant avec 1, 2 ou 3 molécules d'oxyde d'éthylène, produit les alcools polyéthyléniques.

Les faits qui précèdent suffisent à caractériser la formation synthétique des éthers polyglycériques. Ils mettent en évidence ceci, que les réactions qui semblent devoir être les plus simples en apparence se compliquent lorsqu'il s'agit de composés polyatomiques, à cause des condensations successives qui s'opèrent. Enfin, l'indivisibilité des formules de ces composés, surtout de celle de la pyroglycérine chlorhydrodiéthylique, peut servir de contrôle pour établir la formule des corps qui appartiennent au même type, tels que les alcools polyglycériques. Ce contrôle remplace jusqu'à un certain point celui qui serait fourni par la détermination de la densité de vapeur de ces composés.

Digitized by Google

Action des acides triatomiques sur la glycérine.

Des faits déjà connus prouvent que les acides triatomiques se combinent avec la glycérine en éliminant des équivalents successifs d'eau ; en voici un exemple dans la combinaison de l'acide phosphorique et de la glycérine découverte par M. Pelouze. D'après la formule donnée par ce savant, ces deux corps se combinent équivalent à équivalent avec élimination de 1 molécule d'eau :

$$\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3 + \left.\begin{matrix} Ph\,O \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3 = \left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ Ph\,O \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^5 + H^2O.$$

Voici un autre exemple de deux combinaisons obtenues par l'action de l'acide citrique sur la glycérine. Je ne donne ce fait que sous toutes réserves, car il m'a été impossible d'en préparer quelques dérivés par suite de propriétés physiques qui lui sont particulières, et de m'assurer positivement de l'atomicité attribuée à l'acide citrique. L'acide citrique se combine avec 3 équivalents de base; mais, comme le font bien observer MM. Kekulé et Wurtz, la basicité des composés n'est pas toujours en rapport avec leur atomicité. L'acide citrique me paraît plutôt pentatomique. Il forme, par la simple élimination de 1 équivalent d'eau, un autre acide tribasique, l'acide aconitique. Ceci est contraire à ce que l'on observe dans les autres composés triatomiques qui dans les mêmes circonstances perdent deux unités de leur atomicité, comme la glycérine. D'autre part, les rapports entre les éléments constitutifs de l'acide citrique conduisent à la même conclusion, à savoir que cet acide est pentatomique. Du reste, peu importe l'atomicité de l'acide citrique. Les expériences suivantes montrent que les acides polyatomiques se combinent avec la glycérine avec élimination successive d'équivalents d'eau.

J'ai chauffé, équivalent à équivalent, de l'acide citrique

Digitized by Google

avec de la glycérine sèche, dans un ballon placé dans un bain d'huile. La température du bain a été élevée successivement jusqu'à 160° et maintenue à ce degré. L'eau a été recueillie dans un récipient, pesée, et l'on a déduit de son poids celui de l'eau de cristallisation de l'acide acétique. Le poids ainsi obtenu correspondait approximativement à 1 équivalent. Le produit de l'opération, qui est une matière incristallisable et gommeuse, a été bouilli avec de l'alcool, afin de le débarrasser de l'acide citrique et de la glycérine non combinée. On l'a ensuite desséché de nouveau en élevant la température du bain à 160°. Le produit ainsi obtenu est une matière gommeuse, se tirant en fils transparents et homogènes, d'un goût légèrement acide, insoluble dans l'éther, très-peu soluble dans l'eau et l'alcool. Les produits obtenus dans deux opérations différentes ont présenté une composition constante.

En voici les analyses :

I. $0^{gr},583$ de la substance ont donné 0,870 d'acide carbonique et 0,265 d'eau;

II. $0^{gr},330$ de la substance ont donné 0,489 d'acide carbonique et 0,176 d'eau.

En centièmes :

	Expériences.			
	I.	II.		Théorie.
C....	40,69	40,41	C^9....	40,60
H....	5,07	5,69	H^{14}....	5,26
O....	»	»	O^9.....	54,14
				100,00

Ces données conduisent à la formule qui doit être représentée par l'une des deux expressions suivantes, selon que l'acide citrique est tri ou pentatomique, ce que les expé-

Digitized by Google

riences directes peuvent seules démontrer :

$$C^9H^{14}O^9 = \left.\begin{matrix} C^6H^5O^4 \\ C^3H^5 \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^5 \text{ analogue à } \left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ C^3H^5 \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^5,$$

$$C^9H^{14}O^9 = \left.\begin{matrix} C^6H^3O^2 \\ C^3H^5 \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^7 \text{ sans analogue.}$$

J'appellerai pour le moment cette combinaison : *acide citroglycérique,* jusqu'à ce que de nouvelles expériences viennent jeter une plus grande lumière sur sa constitution.

Lorsqu'on élève graduellement la température du bain jusqu'à 215°, le produit perd une nouvelle quantité d'eau. Si l'on maintient le bain à cette température pendant quelques heures, le produit devient dur, friable, d'une apparence cristalline, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Chauffé avec de l'eau à 100° au bain-marie, il se gonfle, devient transparent; à 160° il se dessèche complétement. Voici les analyses des produits obtenus dans deux opérations différentes :

I. $0^{gr},381$ de la substance ont donné 0,655 d'acide carbonique et 0,195 d'eau.

II. $0^{gr},653$ de substance ont donné 1,11 d'acide carbonique, et 0,293 d'eau.

En centièmes :

	Expériences.			
	I.	II.		Théorie.
C....	46,86	46,36	C^9.....	46,95
H....	5,10	4,58	H^{10}	4,35
O....	»	»	O^7.....	46,70
				100,00

Digitized by Google

Ces résultats conduisent à la formule

$$\text{C}^9\,\text{H}^{10}\,\text{O}^7$$

qui peut avoir l'une des deux expressions ci-dessous, selon que l'acide citrique est tri ou pentatomique :

$$\left.\begin{matrix}\text{C}^6\,\text{H}^5\,\text{O}^4\\ \text{C}^3\,\text{H}^5\end{matrix}\right\}\text{O}^3 \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix}\text{C}^6\,\text{H}^5\,\text{O}^3\\ \text{C}^3\,\text{H}^5\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{O}^5.$$

Dans tous les cas, c'est un anhydride du composé précédent.

CONCLUSIONS DE LA TROISIÈME PARTIE.

De tout ce qui précède, il résulte : 1° que les composés triatomiques se condensent d'après les mêmes lois que les composés diatomiques ; que 2 molécules se soudent ensemble avec élimination de 1 équivalent d'eau. La condensation a lieu, ainsi que dans les composés diatomiques, par l'action des éthers chlorhydriques ou bromhydriques sur les alcools correspondants, ou bien par l'action des anhydrides sur les mêmes composés.

2° Que dans chaque terme de la série des alcools condensés diatomiques le nombre des atomes d'hydrogène typique est constant et égal à 2, tandis que dans les composés triatomiques ce nombre est variable, et suit la série des nombres naturels ; que l'atomicité de chaque terme est égale à l'atomicité de celui qui le précède, plus une unité (1). Le nombre des atomes d'oxygène croît dans chaque terme de la série diatomique suivant la série des nombres natu-

(1) Ces générations sont vraies pour les termes de la série connus jusqu'à présent. Mais à mesure que le nombre des condensations augmente le point d'ébullition des produits s'élève, leurs molécules pendant la distillation se scindent, et on n'obtient que les anhydrides correspondants. Il est probable qu'il en est ainsi pour tous les alcools triatomiques condensés, à partir du troisième.

Digitized by Google

rels ; dans les composés triatomiques, il croît selon la série des nombres impairs. Ces observations seront plus claires par les deux termes généraux de la série :

Série diatomique.	Série triatomique.
$\left.\begin{matrix} n\,R'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^{n+1}$	$\left.\begin{matrix} n\,R''' \\ H^{n+2} \end{matrix}\right\} O^{2n+1}$.

3° Il résulte en outre de ce qui a été exposé qu'à chaque terme de la série diatomique correspond un seul anhydride, tandis que les composés de la série triatomique peuvent en avoir plusieurs. Le nombre de ces anhydrides, pour les nombres impairs, est représenté par la formule générale

$$\frac{n+1}{2},$$

et pour les termes pairs par la formule

$$\frac{n}{2}+1;$$

n représente le numéro d'ordre du terme dans la série.

Dans la série diatomique, les anhydrides ne peuvent former des combinaisons que par l'addition directe, tandis que dans les composés triatomiques ces corps peuvent former des combinaisons par addition et par double décomposition, comme cela a lieu avec le glycide, la métaglycérine, l'acide métaphosphorique. Si l'on désigne d'une manière générale sous le nom d'*alcools* tous les composés susceptibles de former les éthers, plusieurs anhydrides des composés triatomiques sont de véritables alcools. Dans les termes impairs de la série triatomique, tous les anhydrides contiennent des atomes d'hydrogène typique ; dans les termes pairs, le dernier anhydride en est privé comme dans l'anhydride polyglycérique ou éther de glycérine $\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ C^3H^5 \end{matrix}\right\} O^3$. Le terme général de ces anhydrides, analogues quant à leur

Digitized by Google

constitution à l'éther ordinaire dans les composés diatomiques, peut être représenté par la formule

$$n\mathrm{R}\Theta^{\frac{3n}{2}};$$

n a toujours la même signification.

En terminant ces considérations (1), j'appellerai l'attention sur le grand nombre de combinaisons que la série des alcools triatomiques condensés fait entrevoir.

M. Berthelot a fait observer que le nombre d'éthers que la glycérine peut fournir avec dix acides seulement s'élève à un chiffre excessivement considérable.

En appliquant le même calcul aux alcools di et triglycériques, on trouve pour le même nombre d'acides un chiffre beaucoup plus élevé, le nombre des combinaisons qu'un composé peut fournir croissant rapidement avec leur atomicité. Ces nombres croîtront bien plus si l'on songe aux combinaisons que doivent produire les anhydrides qui se conduisent comme de véritables alcools.

QUATRIÈME PARTIE.

Transformation des alcools d'atomicités différentes les uns dans les autres.

Après avoir exposé les réactions qui ont lieu entre les composés d'atomicités différentes, il ne peut être inutile

(1) Ces recherches permettent qu'on se rende un compte rationnel de la constitution chimique de certains composés de la chimie minérale restés jusqu'à ce jour inexpliqués. M. Wurtz a dignement traité ce sujet dans un discours à la Société Chimique de Londres. Il n'est pas douteux qu'en prenant en considération l'atomicité ou la basicité des éléments, leurs condensations et celles de leurs composés, on n'arrive à rendre claires toutes ces formules minéralogiques qui semblent avoir été écrites au hasard. Il serait à désirer qu'un grand nombre des analyses de minéraux, faites à une époque où la science n'était pas encore établie, fussent reprises de nouveau dans ce but.

Digitized by Google

d'étudier leur transformation les uns dans les autres. On pourra ainsi établir expérimentalement les rapports qui unissent tous ces composés et faire un pas de plus dans la recherche des causes de leur atomicité.

Lorsqu'on compare les formules des alcools d'atomicité différente contenant le même nombre d'atomes de carbone, tel que l'alcool propylique, le propylglycol et la glycérine, on remarque que ces composés ont une partie commune, l'hydrocarbure C^3H^6, uni à un nombre croissant d'atomes d'oxygène, et que toutes les fois qu'un atome d'oxygène s'ajoute à cet hydrocarbure fondamental, un de ces atomes d'hydrogène devient remplaçable par des radicaux. C'est ce qu'exprime les formules suivantes :

$$\underbrace{C^3H^8O}_{\text{Alcool propylique.}} = \left.\begin{matrix} C^3H^7 \\ H \end{matrix}\right\} O,$$

$$\underbrace{C^3H^8O^2}_{\text{Propylglycol.}} = \left.\begin{matrix} C^3H^6 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2,$$

$$\underbrace{C^3H^8O^3}_{\text{Glycérine.}} = \left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3.$$

La science possède un grand nombre de faits semblables. Le même rapport existe entre l'acide acétique et l'acide glycolique, entre l'acide propionique et l'acide lactique, entre l'acide benzoïque et l'acide oxybenzoïque. La proposition suivante peut être considérée comme une loi :

L'addition ou la soustraction d'un atome d'oxygène à un composé quelconque renfermant de l'hydrogène augmente ou diminue d'une unité l'atomicité de ce composé.

D'après cette proposition, l'atomicité des corps étant le

Digitized by Google

résultat d'un rapport déterminé entre leurs éléments constitutifs doit être variable avec ce rapport. Ainsi les alcools doivent être susceptibles de se transformer les uns dans les autres par la simple addition ou soustraction d'oxygène.

Des recherches expérimentales viennent à l'appui de ces considérations théoriques. Je les ai entreprises dans le but de transformer la glycérine en propylglycol et le glycol en alcool ordinaire. Une réaction fort simple m'a conduit à ce résultat. La glycérine monochlorhydrique ne diffère du propylglycol que par 1 atome de chlore mis à la place de l'hydrogène. Des relations analogues lient entre eux les glycols monochlorhydriques et les alcools monoatomiques correspondants, comme l'indiquent les formules suivantes :

$C^3H^7ClO^2$	$C^3H^8O^2$
Glycérine monochlorhydrique.	Propylglycol.
C^3H^7ClO	C^3H^8O
Glycol monochlorhydrique.	Alcool propylique.
C^2H^7ClO	C^2H^6O
Glycol chlorhydrique.	Alcool ordinaire.

Si l'on soumet ces éthers chlorhydriques à l'action de l'amalgame de sodium en présence de l'eau, on arrive à les transformer en alcools correspondants, à l'aide d'une substitution inverse produite par l'hydrogène naissant.

Transformation de la glycérine en propylglycol (1). — Lorsqu'on met en contact la glycérine monochlorhydrique étendue de son volume d'eau avec un excès d'amalgame de sodium, qu'on abandonne le mélange à la température ordinaire dans une fiole en l'agitant de temps en temps, l'amalgame se décompose lentement avec un léger dégagement d'hydrogène et avec formation d'un dépôt abondant de

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LII, p. 1043; mai 1861.

Digitized by Google

chlorure de sodium. La réaction se termine au bout de deux ou trois jours. On épuise alors le contenu de la fiole avec de l'alcool concentré, on filtre, on neutralise avec soin le liquide alcalin avec de l'acide acétique, et d'abord on le distille au bain-marie, ensuite au bain d'huile. Quand l'alcool et l'eau ont passé, le thermomètre monte rapidement entre 180 et 190°, on voit distiller un liquide huileux, limpide, sans odeur, d'un goût sucré, soluble dans l'eau et l'alcool en toutes proportions, et quelque peu soluble dans l'éther. Voici les résultats des analyses de ce liquide :

I. $0^{gr},192$ de la substance ont donné 0,332 d'acide carbonique et 0,281 d'eau.

II. $0^{gr},297$ de la substance ont donné 0,513 d'acide carbonique et 0,278 d'eau.

En centièmes :

	Expériences.			
	I.	II.		Théorie.
C....	47,16	47,10	C^3....	47,36
H....	10,47	10,40	H^8....	10,53
O....	»	»	O^2....	42,11
				100,00

Ces analyses conduisent à la formule

$$C^3H^8O^2 = \left.\begin{matrix} C^3H^6 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

du propylglycol de M. Wurtz. La réaction peut être représentée par l'équation

$$C^3H^7ClO^2 + Na^2Hg + H^2O = C^3H^8O^2 + NaCl + NaHO + Hg.$$

Ce composé n'est pas le seul qui se produise dans cette réaction. A la même température se forment des combinaisons plus carbonées bouillant à des températures de plus en plus élevées et qui doivent être des composés glycériques condensés de la nature de ceux décrits plus haut. Il est fa-

Digitized by Google

cile de se rendre compte de cette production. Dans le travail de transformation de chaque molécule de glycérine monochlorhydrique en propylglycol, on constate la formation simultanée d'une molécule de chlorure de sodium et d'une molécule d'hydrate de soude. Cet hydrate réagit sur une seconde molécule de glycérine monochlorhydrique et donne naissance à l'anhydride de glycérine (glycide), de même qu'en agissant sur le glycol monochlorhydrique il forme l'anhydride du glycol (oxyde d'éthylène). Les équations suivantes expriment ces analogies :

$$1^{o}\quad \left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H^2 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O^2 \\ Cl \end{matrix} + \left.\begin{matrix} Na \\ H \end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H \end{matrix}\right\}O^2 + NaCl + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O;$$

$$2^{o}\quad \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ H \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix} + \left.\begin{matrix} Na \\ H \end{matrix}\right\}O = C^2H^4O + NaCl + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O.$$

L'anhydride de la glycérine, en se combinant avec l'eau en excès et avec le propylglycol formé dans la réaction, peut donner naissance à deux séries de composés condensés : série des alcools polyglycériques, et série des corps formés par des condensations successives de glycide et de propylglycol. Je n'insisterai pas sur ce sujet. Les recherches entreprises en vue d'étudier ces produits et ceux qui se forment dans l'action de l'amalgame de sodium sur les chlorures polyglycériques ne sont pas terminées. Je note seulement que des deux réactions citées plus haut, réaction de l'hydrogène naissant sur la glycérine monochlorhydrique, réaction de l'hydrate de soude sur le même composé, la dernière devient prédominante à mesure que la température s'élève (1).

D'après les expériences précédentes, la glycérine dichlorhydrique aurait dû produire immédiatement, par l'action

(1) Dans ce cas il convient de refroidir le ballon où se fait l'opération, en le plongeant dans un bain d'eau froide. On obtient ainsi une plus grande quantité de propylglycol.

Digitized by Google

de l'amalgame de sodium, l'alcool propylique, comme l'exprime l'équation suivante :

$$C^3H^8O = C^3H^6Cl^2O + H^2 - Cl^2.$$

Mais cette formation n'a pas lieu, parce que l'insolubilité de cet éther rend la réaction difficile, et que l'hydrate de soude résultant de la décomposition de l'amalgame de sodium agit, même à froid, sur la glycérine dichlorhydrique et la transforme en glycide chlorhydrique (épichlorhydrine). L'hydrogène naissant attaque très-difficilement ce chlorure, très-peu soluble dans l'eau. Si l'on continue l'opération un certain temps, en agitant le ballon, afin de mettre en contact le liquide qui surnage, avec l'eau et l'amalgame, le liquide chloré se transforme en un produit jaunâtre très-irritant, attaquant fortement la conjonctive et la pituitaire, et présentant toutes les propriétés de l'alcool allylique. En prolongeant encore l'opération, ce produit perd peu à peu ses qualités irritantes, et sa forte odeur est remplacée par l'odeur aromatique de l'alcool propylique.

Cette expérience est longue, les produits qui en résultent sont peu abondants. Les deux transformations dont je viens de parler s'effectuent lentement à la même température ; aussi est-il difficile d'obtenir des produits d'une grande pureté. Cependant, à la suite d'analyses très-approximatives, je suis porté à croire que la glycérine dichlorhydrique, sous l'action de l'amalgame de sodium et en présence de l'eau, passe par les trois métamorphoses suivantes : 1° elle se transforme en épichlorhydrine ; 2° ce composé se change en alcool allylique ; 3° et ce dernier corps donne de l'alcool propylique par l'addition directe de l'hydrogène naissant. La formation de l'alcool propylique par l'action de l'amalgame de sodium sur le propylglycol monochlorhydrique pourra se réaliser avec plus de succès. C'est du moins ce qu'il est permis de conclure de la transformation suivante :

Digitized by Google

Transformation du glycol en alcool ordinaire (1). — Cette transformation s'effectue de la même manière et en vertu d'une réaction semblable à celle de la glycérine monochlorhydrique en propylglycol. Le glycol monochlorhydrique, étendu de son volume d'eau et soumis à l'action d'un excès d'amalgame de sodium, se convertit en alcool ordinaire. Il est nécessaire de modérer la réaction, qui est plus vive que la précédente; pour cela, on plonge le ballon dans un bain d'eau froide, l'élévation de température changerait le caractère de l'opération en formant de l'oxyde d'éthylène. L'action de l'hydrate de soude sur le glycol chlorhydrique est alors beaucoup plus énergique que celle de l'hydrogène naissant sur le même composé. L'opération est terminée lorsque le liquide ne contient plus de chlore. La réaction achevée, on distille le produit au bain-marie, on le débarrasse de l'eau au moyen du carbonate de potasse et on finit de le dessécher en le distillant sur la baryte caustique d'abord, et ensuite sur le sodium. Le produit présente les mêmes propriétés que l'alcool ordinaire : odeur, saveur, point d'ébullition. Sa composition a été déterminée par des analyses faites avec le liquide bouillant entre 76 et 78°. En voici les résultats :

I. $0^{gr},252$ de la substance ont donné 0,473 d'acide carbonique et 0,301 d'eau.

II. $0^{gr},223$ de la substance ont donné 0,422 d'acide carbonique et 0,266 d'eau.

En centièmes :

	Expériences.			
	I.	II.		Théorie.
C.....	51,84	51,61	C^2....	52,17
H.....	13,27	13,25	H^6....	13,04
O.....	»	»	O.....	33,79
				100,00

(1) Lourenço, *loco citato*.

Digitized by Google

De là la formule de l'alcool ordinaire

$$\text{C}^2\text{H}^6\text{O} = \left.\begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{H} \end{matrix}\right\} \text{O}.$$

Afin de mieux s'assurer de l'identité du produit avec l'alcool ordinaire, on l'a transformé en sulfovinate de baryte et en aldéhyde ordinaire. Comme contre-partie de ces recherches, il est bon de citer les expériences de M. Caventou. Ce chimiste a transformé l'alcool ordinaire en glycol en y ajoutant 1 atome d'oxygène. Il est arrivé à ce résultat en faisant réagir une solution alcoolique d'acétate de potasse sur le bromure d'éthyle bromé, et en saponifiant le diacétate formé dans cette réaction.

CONCLUSIONS DE LA QUATRIÈME PARTIE.

Les expériences qui viennent d'être exposées s'ajoutent aux faits déjà connus dans la science pour démontrer la vérité de la proposition citée plus haut. Elles nous donnent en outre une idée plus nette de ces groupes appelés en chimie organique *radicaux*. En effet, rien que l'inspection des formules (p. 319) nous montre que les radicaux alcooliques C^3H^7, C^3H^6, C^3H^5 ne sont que les restes non attaqués de l'hydrocarbure fondamental C^3H^8 d'où s'est détaché, pour ainsi dire, un nombre d'atomes d'hydrogène égal au nombre d'atomes d'oxygène ajouté. Sans doute il nous est impossible de nous rendre un compte exact de la modification intime qu'a subi le groupement des atomes dans la molécule C^3H^8 à la suite de l'addition successive des atomes d'oxygène; mais nous pouvons affirmer, d'après les fonctions chimiques des alcools qui se sont formés ainsi, que les atomes d'hydrogène devenus typiques ou remplaçables sont combinés moins intimement avec les atomes de carbone que ceux qui entrent dans la construction des radicaux. Ainsi les radicaux existent, mais ce n'est qu'au sein de la

Digitized by Google

molécule. On ne les conçoit point à l'état isolé, car leur existence et leur valeur atomique ne dépendent pas du nombre d'atomes de leurs éléments constituants, mais bien du degré d'attraction exercée sur l'hydrocarbure fondamental par l'oxygène ajouté.

Il nous est donc permis d'établir la proposition suivante : *La valeur atomique d'un radical est égale à la somme des atomes d'hydrogène rendus typiques par suite de l'addition d'un même nombre d'atomes d'oxygène.*

Pour donner une démonstration rationnelle de cette proposition qui est déjà fondée sur l'expérience, nous prendrons le cas particulier de l'hydrocarbure C^3H^8. Cet hydrocarbure est un groupe saturé, un système d'atomes maintenus en équilibre par des forces qu'ils exercent les uns sur les autres. Que l'on supprime 1, 2, 3 de ces atomes, et l'équilibre est rompu. On ne peut le rétablir qu'en remplaçant les forces supprimées par une force équivalente. L'équilibre du groupe C^3H^7 à l'état isolé ne se conçoit point. Ce groupe ne deviendra stable qu'à la condition de lui rendre une force équivalente à celle représentée par l'hydrogène supprimé, que ce soit une force simple comme lorsqu'on y ajoute 1 atome de chlore, brome, etc., ou une résultante de plusieurs forces lorsqu'on y ajoute les groupes monoatomiques HO, AzH^2, etc. Le même raisonnement s'applique aux groupes C^3H^6, C^3H^5, etc. Ces radicaux ont donc la même valeur atomique que la somme des atomes d'hydrogène qu'ils ont de moins que l'hydrocarbure d'où ils dérivent ou la somme des atomes d'hydrogène devenus typiques.

Il s'ensuit que *les radicaux ne peuvent être ni isolés ni isolables*. Par eux-mêmes ils sont incapables de former un groupe en équilibre; il leur faut une condition de stabilité qu'ils ne possèdent pas, à savoir : l'addition d'un élément ou d'un groupe d'éléments ayant une valeur atomique égale à la leur. Toutes les fois que l'on a tenté d'iso-

Digitized by Google

ler ces groupes moléculaires, on n'est parvenu qu'à obtenir des molécules doubles.

A cette théorie on opposera peut-être la possibilité d'isoler les radicaux C^3H^6, C^3H^4, etc., et leurs homologues considérés comme des radicaux d'atomicité paire. Avant de répondre à cette objection, il n'est pas inutile d'insister quelque peu sur la formation de différents hydrocarbures. Cette courte digression pourra jeter quelque lumière sur la nature des radicaux.

Les atomes de carbone et d'hydrogène se combinent entre eux en des rapports différents. Ces rapports ont une limite imposée par l'atomicité des éléments et par le degré de leur condensation. Ces rapports limités peuvent être représentés par les nombres : 1 à 4, 2 à 6, 3 à 8, ou par la formule générale

$$C^nH^{2n+2}.$$

Tous les termes de la série exprimée par cette formule sont des composés saturés formant la limite de l'hydrogénation des atomes de carbone qu'ils contiennent. La nature, les procédés du laboratoire n'ont point fourni des composés d'un degré d'hydrogénation plus élevé. Ces hydrocarbures pourraient être désignés sous le nom d'*hydrocarbures limites*. Chacun d'eux est capable de former une série d'hydrocarbures dérivés suivant une progression arithmétique décroissante dont la raison est $-H^2$. En voici des exemples :

C^2H^6,	C^2H^4,	C^2H^2,
C^3H^8,	C^3H^6,	C^3H^4,
.....	.....	.....
C^nH^{2n+2},	C^nH^{2n},	C^nH^{2n-2}.

Ce sont là des groupes instables, des groupes dans lesquels les atomes de carbone ne sont pas complétement saturés et qui, placés dans des conditions convenables, reprennent le nombre d'atomes d'hydrogène ou d'autres corps

Digitized by Google

équiatomiques comme le chlore, le brome, dont ils ont besoin pour revenir au terme limite C^nH^{2n+2}. Ainsi

C^2H^4	revient à	$C^2H^4Br^2$	correspondant à	C^2H^6,
C^2H^2	»	$C^2H^2Br^4$	»	C^2H^6,
C^3H^6	»	$C^3H^6Br^2$	»	C^3H^8,
C^3H^4	»	$C^3H^4Br^4$	»	C^3H^8.

Ces termes non saturés dérivent des hydrocarbures limites d'après la même loi que les anhydrides dérivent des composés polyatomiques qui leur correspondent. Ainsi : 1° la soustraction de 1, de 2 ou de 3 molécules d'eau à un composé polyatomique donne naissance aux anhydrides de différents degrés d'un alcool ou d'un acide polyatomique; la soustraction de 1, de 2 ou de 3 molécules d'hydrogène à un hydrocarbure limite produit ces hydrocarbures dérivés qu'il est permis d'appeler des *anhydrogénides* de différent degré; 2° les anhydrides reprennent les molécules d'eau soustraites et reviennent au type d'où ils dérivent; les anhydrogénides reprennent les molécules d'hydrogène enlevées et reviennent au type de l'hydrocarbure limite correspondant; 3° quoique les anhydrides et les anhydrogénides puissent être considérés comme des groupes en équilibre instable, placés dans des conditions convenables, ils fournissent des combinaisons appartenant à leur propre type : ainsi le glycide produit l'éthylglycide, l'amylglycide, le glycide chlorhydrique; l'éthylène, le propylène donnent les alcools acétylique, acrylique; toutes ces combinaisons reprendront néanmoins les éléments qui leur manquent, et reviendront aux types saturés : les éthers de glycide se transformeront en éthers de glycérine, et l'alcool acrylique se changera en alcool propylique.

Le nombre des anhydrides qu'un composé polyatomique fournit dépend de ses atomes d'hydrogène typique. Le nombre des anydrogénides doit être limité par la possibilité de l'équilibre moléculaire entre un nombre d'atomes de car-

Digitized by Google

bone donné et l'hydrogène. Cette limite n'a pas encore été formulée. Il faut ajouter que les anhydrogénides reprennent plus difficilement les atomes d'hydrogène enlevés que les anhydrides ne reprennent l'eau.

L'anhydrogénide C^3H^6 peut être considéré comme le radical du propylglycol; il est formé d'un même nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène. Rien cependant ne prouve que les choses soient ainsi dans la réalité; car, pour arriver de cet hydrocarbure au propylglycol, il faut passer par le bromure de propylène $C^3H^6Br^2$ appartenant au type fondamental C^3H^6 d'où dérive ce glycol.

Tout ceci nous fait comprendre un fait qui tout d'abord paraît paradoxal : un même groupe C^3H^5 est un radical monoatomique dans l'alcool acrylique et triatomique dans la glycérine. L'anhydrogénide formant des combinaisons appartenant à son propre type fournira un alcool, un glycol, une glycérine par l'addition de 1, de 2 ou de 3 atomes d'oxygène. Or l'atomicité des radicaux dépend des atomes d'oxygène ajoutés; elle est égale aux atomes d'hydrogène devenus typiques. Les radicaux des alcools monoatomiques de la série C^nH^{2n} doivent être nécessairement formés du même nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène que les radicaux triatomiques de la série C^nH^{2n+2}. Les radicaux diatomiques de la première série auront aussi la même composition que les radicaux quadriatomiques de la seconde.

Ces observations deviendront plus complètes par l'exposé suivant sur les fonctions diverses qu'exercent l'oxygène et les éléments diatomiques dans une molécule chimique. Si l'on ajoute à un hydrocarbure successivement 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène, on obtient des composés dont l'atomicité croît proportionnellement aux atomes d'oxygène ajoutés. Quel que soit ce nombre, les composés ne changent pas de place dans l'ordre électrochimique. De sorte que l'on n'arrive jamais à former ainsi un acide. Il suffit au contraire que l'on substitue 1 atome d'oxygène à 2 atomes

Digitized by Google

d'hydrogène qui lui sont équivalents pour arriver à un résultat tout opposé. Le composé conserve son atomicité primitive et change de place dans l'ordre électrochimique, en produisant un acide; et, quel que soit le nombre des atomes substitués, on ne parviendra jamais à changer son atomicité. Voici un exemple : L'hydrocarbure C^3H^8 forme les alcools mono, di et triatomiques. L'addition successive de 1, de 2 ou de 3 atomes d'oxygène n'est pas capable de produire un acide; au contraire la substitution d'un seul atome d'oxygène pour 2 atomes d'hydrogène dans l'alcool propylique, le propylglycol ou la glycérine suffit pour former l'acide propionique, l'acide lactique ou l'acide glycérique. Le glucose dérive d'un hydrocarbure C^6H^{12} par l'addition de 6 atomes d'oxygène qui le rendent hexatomique :

$$C^6H^{12} + 6\,O = \left.\begin{matrix} C^6H^6 \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^6.$$

Ce composé, malgré le nombre des atomes d'oxygène ajoutés, reste neutre et a toutes les propriétés des alcools. Si l'on substitue un seul atome d'oxygène à 2 atomes d'hydrogène dans l'alcool caprolique, il se forme un acide dont l'atomicité est celle de l'alcool d'où il dérive :

$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^{12} \\ H \end{matrix}\right\} O + O - H^2 = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{11}O \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Cet acide ne diffère du glucose que par 4 atomes d'oxygène en moins. Il est donc nécessaire de distinguer les fonctions de l'oxygène substitué et celles de l'oxygène ajouté dans une molécule chimique, ainsi que les fonctions de l'acide acétique et celles du glycol relativement à l'alcool ordinaire. L'oxygène ajouté augmente les atomes d'hydrogène typique d'une molécule, tandis que l'oxygène substitué ne fait subir aucune altération à l'atomicité de la molécule, mais la rend acide. Plus généralement l'oxygène substitué est l'*oxy-*

Digitized by Google

gène acidifiant, et l'oxygène ajouté est l'*oxygène atomique.*

Tout ce qui vient d'être dit donne une idée plus précise des formules appelées *formules rationnelles.* On affirme, après Gerhardt, qu'un même composé peut être représenté par des formules rationnelles très-différentes. Cela est juste si par ces symboles arbitraires on veut indiquer le rapport atomique des composés entrant dans la réaction ou s'y formant, sans faire attention au groupement des molécules chimiques et aux conditions dans lesquelles la réaction se réalise, conditions qui détruisent souvent le groupement primitif de la molécule et qui donnent lieu à un nouveau groupement. Ces formules auraient un sens plus général si on les rapportait toujours à l'hydrocarbure d'où ces composés dérivent et à l'oxygène ou aux composés polyatomiques ajoutés qui déterminent leur atomicité, comme dans les formules rationnelles des alcools actuellement acceptées par tous. Les formules construites d'après ce procédé sont l'expression d'un fait chimique, au lieu d'être des symboles purement conventionnels. Elles ne peuvent être multiples; chaque composé ne peut en avoir qu'une, et elles révèlent le grand nombre de réactions auxquelles ces composés donnent naissance tant que leur groupement primitif n'est pas détruit.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Une molécule chimique, quelle que soit son atomicité, se combine avec une autre molécule du corps auquel elle appartient, ou avec celle d'un corps différent. La première de ces combinaisons s'appelle *condensation.*

Les combinaisons et les condensations ne se différencient pas essentiellement. Sans doute 2 molécules, selon qu'elles sont ou ne sont pas similaires, demandent des conditions qui ne sont point les mêmes; mais les composés provenant de ces combinaisons se forment d'après les

Digitized by Google

mêmes lois et présentent un type chimique identique. Deux molécules de glycol se condensent avec élimination de 1 ou de 2 molécules d'eau et donnent naissance à l'alcool diéthylénique ou à l'anhydride diéthylénique. Deux molécules, une de glycol et l'autre d'acide succinique, se combinent avec élimination de 1 ou de 2 molécules d'eau, et produisent l'acide et l'anhydride succino-éthylénique (éther succinique). Ces composés appartiennent au même type.

Le mode de condensation varie suivant la volatilité ou la non-volatilité des corps.

Condensation dans les composés non volatils. — Les molécules similaires n'ayant aucune affinité entre elles, leur condensation n'est que l'effet d'un équilibre moléculaire. Deux molécules saturées ne se peuvent condenser sans élimination d'une partie de leurs éléments constitutifs à l'état d'eau, d'acide chlorhydrique, d'hydrogène, etc., Suivant que les éléments éliminés sont fournis par les deux molécules qui se condensent ou par une seule molécule, les résultats sont différents. En voici quelques exemples : Lorsqu'on soumet à la chaleur un composé polyatomique non volatil, le phosphate de soude ordinaire ou le bisulfate de potasse, ces composés perdent chacun 1 molécule d'eau. Un équilibre nouveau se forme par la condensation de 2 de leurs molécules, ainsi que l'indiquent les formules :

$$\left.\begin{matrix}PhO\\2Na\\H\end{matrix}\right\}O^3 \quad \left.\begin{matrix}PhO\\PhO\\4Na\end{matrix}\right\}O^5 + H^2O$$

$$\left.\begin{matrix}PhO\\2Na\\H\end{matrix}\right\}O^3 = \left.\begin{matrix}PhO\\PhO\\4Na\end{matrix}\right\}O^5 + H^2O$$

$$\left.\begin{matrix}SO^2\\K\\H\end{matrix}\right\}O^2 \quad \left.\begin{matrix}SO^2\\SO^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^5 + H^2O.$$

$$\left.\begin{matrix}SO^2\\K\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^2\\SO^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^5 + H^2O.$$

Ici l'élimination de l'eau se fait à la fois aux dépens de 2 molécules du phosphate ou de 2 molécules du sulfate acide. La condensation s'arrête là, parce que les composés sont saturés et indécomposables. Les condensations

Digitized by Google

iraient plus loin si l'on chauffait le pyrophosphate trisodé dans les mêmes conditions que le phosphate de soude ordinaire ; on obtiendrait ainsi probablement le sel

$$\left.\begin{matrix} 4\mathrm{Ph}\Theta \\ 6\mathrm{Na}\Theta \end{matrix}\right\}\Theta^{8}.$$

Lorsque les éléments éliminés le sont aux dépens d'une seule molécule, on obtient des composés instables tels que les anhydrides qui se combinent en donnant naissance à des composés d'une condensation de plus en plus élevée. C'est ainsi que se forment les combinaisons polymères de l'acide métaphosphorique, obtenues par MM. Madrell, Fleitmann, Henneberg qui soumettaient à une forte chaleur les phosphates monométalliques. De même les composés diatomiques, en perdant 1 équivalent d'eau, se transforment en des anhydrides de la forme $\mathrm{R''}\Theta$. Ces anhydrides donnent lieu à des condensations de plus en plus élevées. Il est probable qu'en soumettant aux procédés de condensation que nous venons d'indiquer, des mélanges de phosphate et d'arséniate ou d'antimoniate, on obtiendrait des acides condensés à radicaux mixtes. Ce qui nous expliquerait la formation de ces combinaisons naturelles minéralogiques qui, par les formules qu'on leur attribue, paraissent faire une exception aux lois des proportions multiples et de l'atomicité des éléments.

Condensation dans les composés volatils. — Les méthodes d'après lesquelles on obtient des condensations dans les composés volatils tels que les alcools polyatomiques, doivent différer de celles que nous venons d'exposer.

Ces composés, en effet, ne peuvent, à cause de leur volatilité, perdre de l'eau par l'action directe de la chaleur. On réalisera cependant ces condensations à l'aide d'un moyen détourné. Ainsi, dans les alcools polyatomiques on enlève 1 équivalent d'eau à une molécule de l'alcool en transformant ce composé dans son éther monochlorhydrique ;

Digitized by Google

puis on fait agir cet éther sur une autre molécule du même alcool. Il s'élimine alors de l'acide chlorhydrique sous l'action d'une chaleur modérée et de l'excès de l'alcool. On arrive de la même manière à la formation des anhydrides. On transforme la molécule alcoolique en son éther monochlorhydrique et on enlève l'acide chlorhydrique à cet éther au moyen de l'hydrate de potasse (1). N'importe le moyen employé, la condensation dans les alcools se fait de la même façon que dans les acides. Deux molécules perdent une partie de leurs éléments constitutifs et se soudent ensemble en formant un équilibre stable nouveau. Les alcools et les acides polyatomiques ne sont pas les seuls composés susceptibles de se condenser. Les anhydrides, les aldéhydes des alcools monoatomiques qui ont une grande analogie avec les anhydrides diatomiques, peuvent rester combinés, mais ces condensations se font toujours en passant par une autre combinaison intermédiaire (2). Ainsi, 2 molécules d'oxyde d'éthylène restent soudées ensemble après avoir passé par une combinaison intermédiaire, le bromure de dioxyéthylène, ou les chlorures polyéthyléniques.

Il est d'autres espèces de condensations ou de combinaisons de molécules similaires qui nous éclairent sur la formation de tous ces composés complexes et nombreux de la chimie organique, et mettent en évidence la liaison intime qui existe entre les composés organiques et les composés inorganiques.

---

(1) L'anhydride de la glycérine paraît faire exception à cette règle. L'action de l'hydrate de potasse sur la glycérine monochlorhydrique ne donne que la glycérine et les glycérines condensées. Ce fait s'explique. Le glycide est éminemment plastique; il se combine directement avec l'eau, et il forme ainsi des composés condensés. Le glycide chlorhydrique composé, moins plastique, s'obtient au contraire très-facilement par l'action de l'hydrate de potasse sur la glycérine dichlorhydrique.

(2) Quelques composés qui contiennent un très-petit nombre d'atomes de carbone, chlorure de cyanogène, aldéhyde, échappent à cette loi et se condensent sans élimination.

Digitized by Google

Lorsqu'on rapporte tous les métalloïdes à un seul d'entre eux, l'hydrogène, et que l'on considère sous le même volume les combinaisons qu'il forme avec tous ses congénères, on constate les rapports suivants relatifs à leur saturabilité :

1:1, 1:2, 1:3 et 1:4.

Ces rapports permettent de les diviser en quatre classes :

1° H, Cl, Br, I, Fl;
2° O, S, Se, Te;
3° Az, Ph, Sb, As;
4° C, Si, Bo.

Cette classification est celle qu'a établie M. Dumas en se fondant uniquement sur les fonctions chimiques de ces corps. Ces rapports peuvent être ainsi formulés :

1° H Cl;
2° H^2 O;
3° H^3 Az;
4° H^4 C.

Ce sont là quatre types auxquels on peut rapporter un grand nombre de combinaisons chimiques, non-seulement d'une manière symbolique, mais aussi en se basant sur l'équivalence de leur saturabilité. Ces éléments se remplacent dans les combinaisons chimiques quand bien même ils appartiendraient à des classes différentes, pourvu que la somme atomique des éléments qui entrent dans le composé soit égale à celle des éléments qui en sortent. C'est la condition de la stabilité des corps. Les quatre composés représentant les quatre types mentionnés sont saturés. L'oxygène, l'azote, le carbone ne se combinent pas avec un nombre d'atomes d'hydrogène plus grand que celui de ces quatre composés. Ils ne peuvent donc pas se condenser sans élimination d'une partie de leurs éléments constitutifs. Les trois premiers types ne présentent pas de telles condensations; au contraire

Digitized by Google

le quatrième type peut se condenser successivement avec élimination de H^2. Les produits de ces condensations successives sont les *hydrocarbures limites*, représentés par la formule C^nH^{2n+2}, d'après l'équation

$$n(CH^4) - (n-1)H^2 = C^nH^{2n+2}.$$

La condensation des hydrocarbures est un fait aujourd'hui incontestable. On sait depuis longtemps que la distillation sèche des acétates donne naissance aux hydrocarbures d'une condensation plus élevée que celui d'où ils dérivent. M. Berthelot a préparé l'éthylène et le propylène par la distillation sèche du formiate de baryte. La facilité avec laquelle le méthylène se combine avec les hydrocarbures est tellement grande, qu'il devient impossible d'obtenir ce corps à l'état de liberté. Les motifs de cette impossibilité sont les mêmes que ceux qui jusqu'à présent ont empêché la préparation du glycide. On a vu que les alcools polyglycériques, à mesure que leur condensation s'avance, ne donnent plus les alcools, mais bien leurs anhydrides. Il en est de même dans les hydrocarbures. Déjà dans les premiers termes de la série les anhydrogénides C^nH^{2n} sont plus stables que les hydrocarbures limites d'où ils dérivent; mais dans les produits de condensation plus élevée, on trouve que les composés les plus stables sont des anhydrogénides inférieurs. A partir des termes contenant C^6, les hydrocarbures les plus stables sont représentés par la formule C^nH^n dans la benzine, toluène.

Le quatrième type CH^4 se condense en formant une série d'hydrocarbures dont le terme général est C^nH^{2n+2}. Chaque terme de cette série donne naissance à une nouvelle série d'hydrocarbures. Les procédés de la fermentation, les méthodes de nos laboratoires nous donnent les moyens d'*ajouter* aux hydrocarbures 1, 2, 3 molécules d'oxygène, et de les transformer en alcools de différente atomicité. D'ailleurs des acides, des alcools on peut dériver

Digitized by Google

les aldéhydes, les ammoniaques, etc., dont les trois types nous donnent des composés nombreux. La propriété qu'ont les hydrocarbures, surtout le gaz des marais, de se condenser, est donc la cause de ces innombrables combinaisons complexes de la chimie organique. D'autre part, les condensations des trois premiers types n'ayant lieu que sous l'influence de la substitution des radicaux polyatomiques, les composés inorganiques ne peuvent être que moins nombreux et plus simples.

Les limites imposées à ce travail ne me permettent pas d'entrer dans de plus grands détails; seulement je tiens à faire ressortir l'utilité que présentent ces recherches et les principes que je viens d'exposer au sujet de la détermination et de l'interprétation rationnelle de la formule des composés chimiques. Je résumerai d'abord quelques-uns des résultats énoncés dans ce travail :

1° Le rapport représenté par la formule $\mathrm{C^nH^{2n+2}}$ est la limite d'hydrogénation de $\mathrm{C^n}$ atomes de carbone.

2° Chaque *hydrocarbure limite* représenté par la formule $\mathrm{C^nH^{2n+2}}$ peut donner naissance à une suite d'hydrocarbures (anhydrogénides) formant une progression arithmétique dont la raison est $-\mathrm{H^2}$.

3° Les hydrocarbures limites et les anhydrogénides sont susceptibles de former des alcools d'atomicités diverses par l'addition successive de 1, de 2, de 3 atomes d'oxygène ou d'un composé diatomique.

4° Tous les alcools, quelle que soit leur atomicité, peuvent donner des acides, par la substitution de 1, de 2, de 3 atomes d'oxygène à une quantité équiatomique d'hydrogène. On ne trouve pas un seul acide organique dans lequel il n'y ait au moins 1 atome d'oxygène substitué à 2 atomes d'hydrogène.

5° L'hydrocarbure d'où un composé représenté par la formule générale

$$\mathrm{C^nH^{n'}O^{n''}}$$

Digitized by Google

dérive, est $C^nH^{n'}$ dans les alcools; il est donné immédiatement par l'analyse. Dans les acides, cet hydrocarbure est égal à $C^nH^{n'}$, plus deux fois autant d'atomes d'hydrogène qu'il y a d'atomes d'oxygène substitués.

6° Le nombre des atomes d'*oxygène substitué* est égal au nombre d'atomes donné par la formule brute, moins le nombre représentant l'atomicité du composé.

Ceci posé, prenons un exemple. Soit $C^4H^6O^4$, formule donnée par l'analyse d'un composé acide. Le composé dérive d'un hydrocarbure contenant C^4. Pour trouver la quantité d'hydrogène de cet hydrocarbure, il ne faut pas oublier que, le composé étant acide, il doit contenir des atomes d'oxygène par substitution et des atomes d'oxygène par addition. On détermine son atomicité et on constate qu'elle est égale à 2. L'oxygène substitué est donc $4 - 2 = 2$. L'hydrocarbure d'où provient ce composé serait donc $C^4(H^6 + H^4) = C^4H^{10}$ et l'alcool auquel il appartient $CH^{10}O^2$, le glycol butylique ou un isomère.

Appliquons le même raisonnement à la formule brute de l'acide citrique $C^6H^8O^7$. Le composé ne se combine qu'avec 3 équivalents de base. L'acide serait donc représenté par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5O^4 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3.$$

Si l'on admet que ce composé est triatomique, il doit être rapporté à une glycérine $C^6H^{16}O^3$ ou à un hydrocarbure C^6H^{16}, ce qui est en opposition évidente avec tous les faits exposés plus haut. En outre, l'acide citrique forme l'acide aconitique, composé triatomique, avec élimination de 1 équivalent d'eau, et on sait que les composés polyatomiques perdent dans ces circonstances deux unités d'atomicité; l'atomicité de l'acide citrique ne peut donc être moindre que 5, et sa formule probable est

$$\left.\begin{matrix} C^6H^3O^3 \\ H^5 \end{matrix}\right\} O^5,$$

Digitized by Google

dérivé d'un alcool pentatomique inconnu $C^6H^{12}O^5$ et de l'hydrocarbure C^6H^{12}. L'acide aconitique, anhydride de l'acide citrique, serait représenté par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^6H^3O^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3.$$

La règle que nous venons de donner pour découvrir l'hydrocarbure d'où un corps dérive cesse d'être applicable avec les composés condensés, mais en s'en servant on arrive, dans ce cas, à reconnaître qu'il y a condensation.

En effet, prenons comme exemple l'acide diglycolique $C^4H^6O^5$. L'atomicité de cet acide est déterminée et égale à 2: il doit donc contenir 2 atomes d'oxygène d'addition. En retranchant ces derniers des 5 atomes d'oxygène que contient la formule, il reste 3 atomes d'oxygène qui sont nécessairement de l'oxygène de substitution.

Chaque oxygène substitué tenant la place de 2 atomes d'hydrogène, on devrait avoir l'hydrocarbure d'où dérive l'acide diglycolique en retranchant de la formule tout l'oxygène qui s'y trouve, et ajoutant au reste deux fois autant d'hydrogène que la formule contenait d'oxygène substitué : on arriverait ainsi à l'hydrocarbure C^4H^{12}. La limite de saturation de C^4 étant H^{10}, on doit en conclure que l'acide diglycolique ne dérive pas d'un hydrocarbure unique, que c'est un corps condensé.

Le calcul porte donc à conclure que l'acide diglycolique dérive de plusieurs molécules d'hydrocarbure; qu'en un mot c'est un composé condensé, puisque le seul carbure d'hydrogène simple, d'où il pourrait dériver, est impossible.

Digitized by Google

DU MAGNÉSIUM ;

PAR MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE ET H. CARON.

Dans le court article que nous allons consacrer à l'étude de quelques propriétés nouvelles du magnésium et de sa préparation, nous demandons au lecteur la permission de laisser de côté tout détail historique préliminaire. En effet, tout ce qui concerne ce métal a passé dans les traités les plus élémentaires sous la garantie de deux chimistes dont les noms font autorité dans la science. Nous dirons seulement qu'ayant eu entre les mains des quantités considérables de magnésium, nous avons pu répéter souvent toutes les expériences de M. Bussy qui a découvert le métal, de M. R. Bunsen qui l'a extrait du chlorure de magnésium par la pile, et nous avons pu nous assurer de l'exactitude parfaite de tous les résultats acquis à la science par ces deux chimistes. Nous nous contenterons donc de parler des modifications que nous avons fait subir au mode de préparation imaginé par M. Bussy et de quelques observations nouvelles que nous ont suggérées les expériences de M. Bunsen.

1° *Préparation du magnésium.*

C'est par la réaction du sodium sur le chlorure de magnésium chauffé au rouge que nous obtenons le radical de la magnésie.

Le chlorure de magnésium a été préparé par le procédé de M. Liebig qui, comme on le sait, évapore un mélange de chlorure de magnésium et de sel ammoniac dissous dans l'eau, sèche le résidu et le calcine jusqu'à fusion dans un creuset. Le sel ammoniac ramène à l'état de chlorure la petite quantité de sel magnésien que l'eau de cristallisation a transformé en acide chlorhydrique gazeux et en magnésie

Digitized by Google

fixe. La seule recommandation que nous ayons à faire ici, c'est de verser le sel desséché dans un creuset préalablement rougi, de manière à terminer l'opération le plus rapidement qu'il est possible. On coule la matière fondue et bien limpide sur une plaque de fer poli et propre, en laissant au fond du creuset une *carcasse* de magnésie qui s'en sépare facilement.

Le chlorure de magnésium est volatil comme le chlorure de zinc, auquel il ressemble beaucoup. Nous avons pu le distiller au rouge vif dans un courant d'hydrogène et dans des vases de porcelaine. On l'obtient alors sous la forme d'une matière butyreuse et incolore qui se solidifie par le refroidissement en une masse feuilletée et opaque, composée de lames cristallines d'un grand éclat.

C'est en répétant souvent cette dernière expérience que nous avons pu nous convaincre de la difficulté avec laquelle on sépare du chlorure de magnésium de petites quantités de sel ammoniac qui s'y fixent avec une persistance remarquable, et nous expliquer l'existence presque constante de l'azote dans le magnésium préparé avec un chlorure incomplétement purifié.

Dans la préparation du magnésium nous faisons intervenir comme fondant destiné à décaper et à réunir les globules métalliques le fluorure de calcium naturel auquel nous faisons subir une purification préalable. On trouve facilement dans le commerce de la chaux fluatée en cristaux limpides et souvent même incolores. On réduit ce minéral en poudre fine, on le mouille d'acide sulfurique concentré et froid qu'on enlève, après quelques jours de contact, par des lavages prolongés à l'eau distillé. On dissout ainsi, en outre de la silice, une certaine quantité d'acide phosphorique qui accompagne toujours le fluorure de calcium naturel, d'après l'observation de Berzélius. On dessèche la poudre et on la calcine au rouge naissant avant de l'employer.

Digitized by Google

Pour obtenir le magnésium on pèse et on mélange rapidement :

Chlorure de magnésium.	600 grammes.
Fluorure de calcium....	480 »
Sodium.....	230 »

Le sodium est coupé en fragments de 1 à 2 centimètres cubes environ après qu'on en a soigneusement essuyé les lingots pour détacher l'oxyde et l'huile de schiste adhérents à leur surface.

On a eu soin de chauffer au rouge un creuset de terre maintenu au milieu de charbons ardents, et on peut y verser sans crainte le mélange dont nous venons de donner la composition. On ferme le creuset avec son couvercle, que l'on maintient solidement en place au moyen d'une brique ou d'un poids en fer qui l'empêche de se déranger pendant la réaction un peu tumultueuse qui se manifeste au bout de quelques minutes seulement au sein de la matière mise en expérience. Quand les crépitations ont cessé, on découvre le creuset, et on y trouve un liquide très-fluide composé de chlorure de magnésium non décomposé, de sel marin résultant de la réaction du sodium sur une partie du chlorure de magnésium employé en excès et de fluorure de calcium : on n'y voit encore aucune parcelle métallique, le magnésium étant disséminé en globules microscopiques dans la scorie, comme les matières grasses dans une émulsion. Avec une tige de fer un peu grosse et bien propre, on rend le mélange bien intime et homogène en faisant tomber dans la masse les parties de la matière qui se sont attachées à la partie supérieure du creuset. On retire le creuset du feu, on le laisse refroidir pendant quelques instants et on verse à la partie supérieure du liquide rouge, et par petites portions, du fluorure de calcium pur, sec et pulvérisé, de manière à accélérer le refroidissement de la matière, en même temps qu'avec la tige de fer on brasse la masse li-

Digitized by Google

quide qui devient pâteuse. On voit alors apparaître des globules métalliques que la tige de fer rapproche et soude entre eux ; et si l'on a bien opéré, au moment où la solidification de la scorie va être complète, tout ou presque tout le magnésium est rassemblé en un gros culot qui occupe la partie supérieure de la masse saline plus lourde que lui. Un peu de la scorie qui mouille le métal le préserve de l'action oxydante de l'air et jamais il ne s'enflamme. Cependant, si cet accident arrivait, on arrêterait la combustion en projetant un peu de fluorure de calcium sur le métal incandescent.

On casse le creuset quand il est froid, et au moyen de quelques coups de marteau ou de pilon on sépare facilement le magnésium. Le culot et quelques petits globules qu'on extrait aisément de la scorie saline pèsent 92 grammes, et ce poids est à peu près les trois quarts de la quantité de magnésium que le sodium employé aurait dû fournir.

Si la réunion des globules métalliques a été mal exécutée, on remet le creuset au feu, on liquéfie de nouveau la matière qu'il contient, et on recommence la malaxation (qu'on nous passe cette expression qui rend bien notre idée) du mélange pâteux au moyen de la tige de fer, jusqu'à ce qu'on ait obtenu un culot de magnésium d'un volume suffisant.

Quoi qu'il en soit, il faut toujours refondre et traiter à nouveau une ou plusieurs fois les matières dont on a extrait le magnésium. On en retirera chaque fois une petite quantité, si bien qu'on pourra, comme il nous est arrivé souvent, avec 100 grammes de sodium préparer jusqu'à 45 grammes de magnésium brut.

Nous décrirons encore une variante de ce procédé publié depuis longtemps (1) et qui donne aussi de bons résultats.

On prépare le chlorure de magnésium par la méthode déjà décrite, on en prend 600 grammes qu'on mêle avec

(1) Voir *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 394 (1857).

Digitized by Google

100 grammes de sel marin fondu (ou mieux du mélange de sel et de chlorure de potassium de M. Wöhler) et 100 grammes de fluorure de calcium sec et pur, le tout préalablement pulvérisé. On ajoute 100 grammes de sodium en morceaux qu'on dissémine régulièrement dans la poudre de chlorure, et on jette le tout dans un creuset de terre bien rouge qu'on ferme avec son couvercle. Au bout de quelque temps la réaction se manifeste. Quand tout bruit a cessé, on découvre le creuset, on agite avec une tige de fer jusqu'à ce que le mélange de toutes les parties fondues soit homogène et que la partie supérieure du bain soit bien découverte; on voit alors les globules de magnésium se montrer : on laisse refroidir hors du feu et, quand la masse saline est prête à se figer, on agite encore et on rassemble avec la tige de fer toutes les masses métalliques de manière à n'en former qu'une seule, et on coule le tout sur une pelle ou sur une lame de fer. En cassant la scorie, on trouve les globules de magnésium qu'on enlève. On refond ensuite la scorie pour en extraire, par le même procédé mécanique, les derniers globules qui ont échappé par leur petitesse au triage à la pince.

Pour faire des lingots de magnésium, on fond les masses brutes avec un mélange de chlorure de magnésium, de sel marin et de fluorure de calcium. En augmentant un peu la proportion de ce dernier agent, qu'on ajoute graduellement au bain de fusion, on rend la scorie moins fusible que le magnésium, de sorte qu'on peut couler le métal dans une lingotière au moment où la scorie saline vient de se prendre en masse.

On peut employer encore un autre procédé peut-être plus sûr. On fond ensemble 60 grammes de sel marin et 75 grammes de chlorure de potassium (fondant de M. Wöhler) qu'on coule sur une plaque de tôle propre. On concasse le sel refroidi et on l'introduit dans un creuset chaud en même temps que les globules de magnésium qu'on

Digitized by Google

a préalablement décapés avec soin au moyen de l'acide nitrique. On fait fondre le tout, et bientôt le magnésium vient surnager la scorie saline. Mais au moment où celle-ci va se solidifier, le magnésium devient plus dense qu'elle et tombe au fond du creuset, où il se réunit en un seul culot.

Le magnésium, même après cette dernière opération, n'est pas pur, il contient du charbon, du silicium et de l'azoture de magnésium : pour l'obtenir à l'état de pureté absolue, il faut le distiller, comme nous le dirons bientôt.

2° *Propriétés du magnésium.*

Le magnésium fond à une température voisine du point de fusion du zinc. Un peu plus haut, il s'enflamme en produisant une flamme éclatante dont M. Bunsen a déterminé l'intensité par des épreuves photométriques très-exactes. Au milieu des flammes données par le magnésium il nous a semblé voir de temps en temps des aigrettes bleu-indigo, surtout quand on lance sur le bain métallique en combustion le jet d'oxygène d'un chalumeau à gaz tonnants.

La combustion du magnésium s'accompagne de tous les phénomènes observés sur le zinc et qui caractérisent un métal volatil à oxyde fixe et infusible : flamme éclatante, dépôt de pompholix magnésien et combustion rapide. Aussi, en étudiant cette flamme au moyen du prisme et dans l'appareil de M. Kirchhoff et Bunsen, peut-on voir se produire, avec le plus grand éclat, toutes les raies du magnésium, sans qu'aucune d'elles soit intervertie comme dans l'expérience de M. Fizeau sur la combustion du sodium où la soude, éminemment volatile, produit une atmosphère absorbante.

On peut utiliser ces propriétés du magnésium pour faire une expérience de cours très-brillante. On lime du magnésium et on projette la poussière dans la flamme d'une lampe à gaz ou mieux d'une lampe d'émailleur à jet horizontal.

Digitized by Google

Le métal brûle en produisant des étincelles d'une vivacité extraordinaire et un nuage de fumées blanches qui rend le phénomène très-saillant.

Nous avons trouvé la densité du magnésium égale à 1,75. Le métal brut est cassant : le métal purifié par le procédé qui va être décrit est très-ductile et donne des lames d'un grand éclat et d'une couleur un peu bleuâtre, ou plutôt violacée, quand elles ont été brunies. Sa surface se ternit à l'air, mais pas plus vite que celle du zinc, et l'altération n'est jamais bien profonde.

Nous n'avons jamais pu faire des fils de magnésium par le procédé de la filière, à cause de la difficulté qu'on éprouve à couler le métal dans une lingotière cylindrique sans que l'intérieur du lingot reste vide. A l'état de fusion, c'est un liquide pâteux, très-peu mobile et qui se moule très-difficilement. D'ailleurs il est impossible de dépasser beaucoup son point de fusion sans qu'il prenne feu à l'air. C'est ce qui fait que nous n'avons pu déterminer ni sa ténacité ni sa conductibilité électrique.

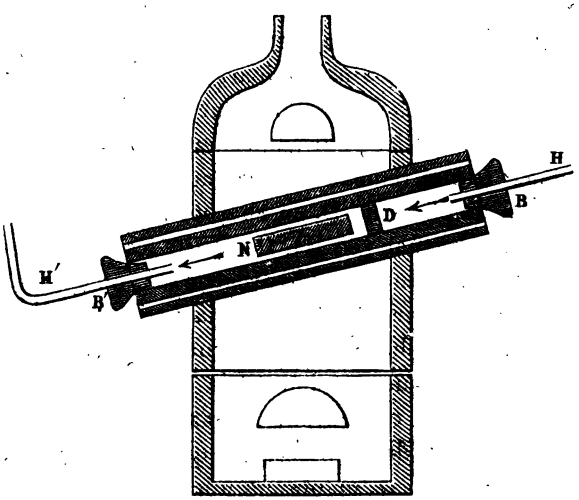
La production du pompholix magnésien est un indice de sa volatilité qu'il est très-facile de démontrer et d'utiliser pour la purification de ce métal. Le magnésium entre en vapeur à peu près à la même température que le zinc, en bouillant comme lui : c'est une propriété de plus qui leur est commune. Nous avons distillé facilement le magnésium par portions de 30 grammes environ, dans les appareils de charbon décrits déjà dans ces *Annales* (1). Quand le magnésium est pur, il ne laisse pas de résidu, le métal sublimé est blanc, entouré d'une petite quantité d'oxyde. Quand il est impur, il laisse dans les appareils une certaine quantité de matière noire, très-légère et très-complexe, dont la nature n'a pas été déterminée, et alors le magnésium distillé

(1) Voyez *Mémoire sur la production de températures très-élevées*, 3e série, t. XLVI, p. 182.

Digitized by Google

est recouvert de petites aiguilles cristallines, incolores et transparentes, qui se détruisent rapidement à l'air en se transformant en ammoniaque et magnésie.

Pour distiller le magnésium, nous nous sommes servis des appareils suivants placés (de dehors en dedans) dans l'ordre suivant :



1° Un tube de terre réfractaire verni intérieurement autant que possible;

2° Un tube de charbon de cornue de 4 à 5 centimètres de diamètre intérieur, placé dans le tube de terre, l'intervalle existant entre eux devant être aussi faible que possible, rempli avec du sable fin et fermé aux deux extrémités par un lut argileux. Les deux tubes sont de même longueur et concentriques.

Ce tube de charbon est fermé à ses deux extrémités par deux bouchons BB cylindriques en charbon de cornue, usés à l'émeri sur les surfaces avec lesquelles ils sont en contact, afin que l'appareil soit hermétiquement fermé.

Ces deux bouchons sont percés de deux trous qui laissent

Digitized by Google

passer deux tubes de verre. Un peu de lut argileux fait avec de la terre à poêle et du poil de vache sert au besoin à rendre toutes les surfaces parfaitement imperméables aux gaz, même à l'hydrogène.

L'appareil est placé dans un fourneau assez large et d'un bon tirage; les extrémités qui sortent du fourneau doivent dépasser, de chaque côté, au moins de 15 centimètres. Enfin on donne au tube une forte inclinaison par rapport à l'horizon. Tout étant ainsi préparé, on introduit dans le tube la nacelle de charbon contenant le magnésium, et en avant de cette nacelle, pour empêcher la déperdition de la chaleur par le mouvement d'un gaz aussi mobile que l'hydrogène, un diaphragme D, en charbon, placé du côté par où arrive l'hydrogène (en H). On ajuste les bouchons, on fait passer un courant lent d'hydrogène sec, on chauffe jusqu'au rouge vif ou presque blanc, et la distillation du métal s'annonce par un phénomène très-intéressant. Un peu de poussière métallique est entraînée mécaniquement par l'hydrogène, quand ce courant de gaz cesse d'être lent, et reste en suspension dans l'hydrogène qui sort des appareils. Si on met le feu au gaz, on obtient une des flammes les plus brillantes que l'on puisse voir et dans laquelle se produisent, de temps en temps, des étincelles d'un éclat extraordinaire. C'est une charmante expérience de cours.

3° *Azoture de magnésium.*

Parmi les échantillons de magnésium que nous avons préparés et ceux que M. Rousseau, habile fabricant de produits chimiques a mis en grand nombre dans le commerce, il s'en est trouvé qui répandaient à l'air une odeur d'ammoniaque souvent très-prononcée. Ce phénomène s'explique par la difficulté avec laquelle on enlève au chlorure de magnésium les dernières parties du sel ammoniac employé à sa préparation et par la décomposition que subit l'ammoniaque chassé par le sodium et venant au contact du ma-

Digitized by Google

gnésium fortement chauffé. Aussi, dans un certain nombre de cas, avons-nous trouvé sur le magnésium distillé un produit cristallisé et transparent, souvent incolore, quelquefois jaunâtre, et dont l'analyse n'a pu être faite à cause de la rapidité avec laquelle il s'altère à l'air en dégageant de l'ammoniaque. Nous nous sommes contentés de mentionner ce fait dans un article publié aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, en 1857 (t. XLIV, p. 394).

Mais tout récemment MM. Briegleb et A. Geuther ont entrepris sur l'azoture de magnésium, dans le laboratoire de M. Wöhler, des expériences très-intéressantes qui ont été publiées dans les *Annales de Chimie et de Pharmacie* (1). C'est en faisant passer de l'azote sur le magnésium chauffé au rouge que MM. Briegleb et Geuther obtiennent à volonté l'azoture de magnésium dont ils ont fait une étude attentive et très-exacte. Nous n'avons donc qu'à renvoyer le lecteur à l'intéressant Mémoire que nous venons de citer. Cependant nous nous permettrons de faire remarquer que nous connaissions ce sujet, du moins en ce qui concerne la préparation du magnésium. Car dans un document qui n'a reçu qu'une publicité restreinte, à la date du 17 novembre 1857, et qui n'a pas dû arriver à la connaissance de MM. Briegleb et Geuther, nous avons imprimé la Note suivante :

« Enfin le magnésium est susceptible de former un azoture cristallisé, transparent, qui s'altère à l'air avec une rapidité extrême. Sa réaction sur l'eau, qui s'effectue avec production de chaleur et sans dégagement de gaz, ni dépôt de magnésium, donne pour résultat de la magnésie et de l'ammoniaque, ce qui prouve que sa composition doit être représentée par la formule $AzMg^3$. » (Extrait d'une Notice des travaux de M. H. Sainte-Claire Deville.)

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 228 (nouvelle série, t. XLVII), 1862.

Digitized by Google

SUR LA CANCRINITE ET LA BERGMANNITE DE BARKEVIG, EN NORVÉGE;

PAR MM. SÆMANN ET PISANI.

La bande de syénite zirconienne du Landgesundfjord, dans la Norvége méridionale, est depuis longtemps célèbre par le grand nombre de substances minérales qu'on y a successivement découvertes, et dont plusieurs, par la rareté des éléments qui entrent dans leur composition, comme par exemple le thorium, ont vivement excité l'intérêt des chimistes. Nous venons signaler aujourd'hui la découverte d'une espèce minérale, la cancrinite, intéressante par sa rareté, sa composition chimique, et par la lumière inattendue qu'elle vient jeter sur une question de minéralogie chimique de quelque importance.

La cancrinite découverte par M. G. Rose, lors de son voyage dans l'Oural, n'a été connue pendant longtemps que dans cette localité, où elle se trouve dans la miascite, roche composée d'orthose, d'élæolithe et de mica noir, qui a beaucoup d'analogie avec celle de Norvége dans laquelle nous venons de rencontrer ce minéral. Dans ces deux localités, la cancrinite est accompagnée de sodalite bleue. Depuis, elle a été retrouvée à Litchfield (Maine, États-Unis), par M. Whitney, accompagnée également de sodalite bleue, d'élæolithe et de zircon ; et, tout récemment encore, M. Tschermak l'a signalée dans une roche remarquable, la ditroïte, composée d'orthose, d'élæolithe et de sodalite, à Ditro en Transylvanie. A Barkevig, près de Brevig, localité qui a fourni nos nombreux échantillons, la cancrinite est associée à l'orthose, à la sodalite gris-verdâtre ou bleue et à la variété fibreuse de la mésotype

Digitized by Google

appelée bergmannite ou spreustein. Ces minéraux, qui forment la base de la roche, sont accompagnés de pyroxène vert en longs prismes, d'astrophyllite et de quelques autres espèces minérales, telles que mispickel, zircon, katapléite, etc. Dans ce mélange à très-gros éléments, il y en a trois qui sont généralement bien cristallisés : l'orthose, le mica et le pyroxène. La sodalite et la cancrinite, quoique souvent plus abondantes que les deux derniers, remplissent les vides laissés par les autres, comme si elles avaient cristallisé plus tard ; leur structure est d'ailleurs parfaitement cristalline, comme le prouve le clivage en grandes lames.

La cancrinite est d'un blanc tirant au jaune, et cette dernière nuance est d'autant plus prononcée, que la substance est plus fraîche. Éclat un peu gras ; clivage triple très-net parallèlement aux faces d'un prisme hexagonal. Cassure inégale, translucide. Dureté, 6. Densité, 2,404. Au chalumeau elle fond avec boursouflement en un verre blanc bulleux, et donne de l'eau dans le tube. Au spectroscope on voit la soude et la chaux. L'acide chlorhydrique concentré l'attaque avec effervescence en donnant une belle gelée ; l'acide étendu la dissout complétement ; les acides faibles, comme l'acide acétique et oxalique, l'attaquent également.

La composition chimique de la cancrinite est surtout remarquable en ce qu'elle présente avec la davyne de Berzélius, qui paraît n'en être qu'une variété, le seul exemple d'un silicate contenant de l'acide carbonique, comme élément constitutif. L'analyse du minéral de Barkevig confirme celles de la cancrinite des autres localités qui ont été publiées précédemment. En voici le résultat :

Digitized by Google

Silice.....	41,52
Alumine.....	28,09
Soude.....	17,15
Chaux.....	4,11
Acide carbonique..	3,60
Eau.....	6,60
	101,07

Dans cette analyse les quantités d'acide carbonique et de chaux sont à peu près à équivalents égaux. Nous avons voulu voir s'il en était de même dans d'autres échantillons ; dans un nous avons trouvé 2,8 pour 100 de chaux, 4,1 pour 100 d'acide carbonique; dans un autre, nous avons dosé seulement l'acide carbonique qui a été trouvé égal à 4,6 pour 100. Si l'on remarque que, dans les analyses de cancrinite des autres localités, l'acide carbonique s'est presque toujours trouvé en excès par rapport à la chaux, il est sans doute permis de conclure que, dans ce minéral, l'acide carbonique ne se trouve pas seulement à l'état de carbonate de chaux, mais qu'il a aussi saturé les bases que la silice, ou sa quantité insuffisante, n'avait pu saturer.

On connaissait depuis longtemps plusieurs variétés de mésotype renfermées dans la syénite en parties massives, qui se moulaient si bien sur les cristaux d'orthose, qu'il était impossible de les considérer comme des produits d'infiltration, postérieurs à la cristallisation de la roche. Aussi, plusieurs géologues étaient disposés à admettre la mésotype comme un des éléments primitifs de la roche, malgré son hydratation qui était à leurs yeux un obstacle sérieux. Cette mésotype présente une texture finement fibreuse, à fibres entrelacées ; sa couleur est souvent d'un rouge brique assez vif, par suite d'une teneur accidentelle en oxyde de fer; ailleurs elle est blanche, jaunâtre, et plus rarement d'un vert foncé (eisen-natrolith de Bergmann).

Digitized by Google

Elle a reçu plusieurs noms, tels que bergmannite, spreustein, et la variété mieux cristallisée, celui de brevicite; mais tous les minéralogistes sont d'accord que la substance n'est autre chose que de la mésotype.

La variété rouge s'est trouvée autrefois à Sigetsoë, localité d'une belle variété de thorite, en longs prismes hexagonaux de forme très-imparfaite imitant souvent des pyramides très-allongées et tronquées, ou en d'autres formes plus irrégulières, résultant, selon toute apparence, de son moulage sur les faces du feldspath. M. Blum avait pensé que ces prismes de mésotype n'étaient autre chose que des épigénies, mais il lui était impossible de dire à quelle substance hexagonale pouvait appartenir le prisme du spreustein. Faute de mieux, il s'arrêta à l'élæolithe qui, en effet, cristallise en prisme hexagonal, quoique les cristaux de Brevig soient plus courts et plus trapus que ceux de la mésotype épigène. D'autres auteurs, Dauber par exemple, rencontrèrent des cristaux de bergmannite voisins par leur forme du feldspath, et ils en conclurent que la bergmannite pouvait être formée aussi bien aux dépens de ce dernier minéral que de l'élæolithe. Toutefois, la difficulté consistait toujours en ce que ni l'un ni l'autre de ces deux minéraux ne se laissèrent surprendre en voie de transformation; on aurait dû trouver des cristaux, soit de feldspath, soit d'élæolithe passés partiellement à l'état de mésotype. M. Scheerer, dans plusieurs Mémoires insérés dans les *Annales de Poggendorff* (vol. LXXXVIII, XCI, XCIII), a tourné la difficulté d'une manière assez ingénieuse en supposant que le minéral qui s'est transformé en bergmannite a dû l'être peu après et même pendant sa première cristallisation. Aussi, tout en admettant que la substance primitive, de forme cristalline différente, avait déjà la composition chimique de la mésotype, il conclut à une espèce d'allomorphie et appelle *paramorphose* l'action par laquelle s'opère le passage de la mésotype d'un état cristallin à

Digitized by Google

l'autre. Sur la proposition de M. Haidinger, M. Scheerer nomme *palæo-natrolite* le minéral d'existence purement théorique dont la bergmannite ne nous présente plus que l'image grossière et imparfaite. M. Scheerer résume ainsi son opinion : « Par suite du refroidissement du liquide qui a formé la syénite zirconienne, il s'est formé des cristaux de mésotype d'une forme différente de celle que prend ce minéral lorsqu'il cristallise d'une solution aqueuse; ces cristaux, pendant et après leur solidification, se sont transformés en un agrégat de parties cristallines; transformation analogue à celle que subissent les cristaux de soufre obtenus par fusion... » M. Scheerer décrit de même les palæo-amphiboles et palæo-épidotes.

Nous apportons la preuve que la bergmannite n'est autre chose qu'une épigénie de la cancrinite, en établissant les faits suivants.

La mésotype de Barkevig est d'un blanc souvent jaunâtre comme la cancrinite, et son origine par transformation de cette dernière s'observe de la manière la plus positive sur un grand nombre de nos échantillons. La cancrinite perd par places sa translucidité et prend une texture fibreuse; le clivage disparaît et la matière se dissout dans les acides sans effervescence. Densité, 2,307. Cette mésotype fond au chalumeau en un verre blanc bulleux, et donne de l'eau dans le tube. Elle fait gelée avec les acides, seulement sa solution dans les acides étendus n'est jamais limpide, par suite d'une certaine quantité de diaspore qu'elle contient. En voici l'analyse, déduction faite de la partie insoluble (diaspore, 5,7 pour 100) dont nous parlerons plus loin :

Digitized by Google

		Oxygène.		Rapport.
Silice.....	46,07	24,55		6
Alumine.....	28,23	13,15		3
Soude.....	14,50	3,74	4,41	1
Chaux.....	1,80	0,51		
Magnésie.....	0,40	0,16		
Acide carbonique...	traces	»		
Eau.....	10,30	9,14		2
	101,30			

En faisant maintenant rentrer dans cette analyse de mésotype le diaspore qu'elle contient et la comparant à celle de la cancrinite que nous plaçons en regard, on verra clairement le passage de cette dernière à la bergmannite :

	SiO^3.	Al^2O^3.	NaO.	CaO.	CO^2.	HO.
Cancrinite....	41,52	28,09	17,15	4,11	3,6	6,60
Bergmannite..	43,80	31,00	13,70	1,70	traces	10,4
Substances en moins.			3,45	2,41	3,6	

Théoriquement les choses se passent de la manière suivante :

Cancrinite.		Produits de sa décomposition.			
		Mésotype pure.	Diaspore pur.	Perte.	Excédant.
Silice.....	41,10	41,10	»	»	»
Alumine.....	27,81	23,50	4,31	»	»
Soude.....	16,94	14,10	»	2,84	«
Chaux.....	4,06	»	»	4,06	»
Acide carbonique..	3,56	»	«	3,56	»
Eau.....	6,53	8,20	0,76	»	2,43
	100,00	86,90	5,07	10,46	2,43
		Total...	104,86		
		Moins l'excès d'eau...	4,86		
			100,00		

Il s'ensuit que la bergmannite produite par l'épigénie

Digitized by Google

de 100 de cancrinite pèse 91,97 (1); mais comme la densité des deux substances est de 2,307 pour la bergmannite, et de 2,404 pour la cancrinite, il en résulte une diminution de 4,1 pour 100 du volume primitif de la cancrinite.

La composition normale de la bergmannite pure serait :

Silice	44,6
Alumine	30,3
Soude	15,3
Eau	9,8
	100,0

Le diaspore, dont la présence complète d'une manière si heureuse la démonstration, a déjà été découvert par M. Scheerer dans la bergmannite; seulement, il ne s'est pas aperçu que la présence de ce corps détruisait son argumentation, puisque sa palæo-natrolite n'était pas une mésotype seulement. Nous avons isolé le diaspore en traitant la mésotype par l'acide azotique très-étendu, qui le laisse comme résidu.

Il a donné à l'analyse :

Alumine (avec un peu de fer)	78,5
Silice	7,9
Magnésie	0,3
Eau	14,5
	101,2

On remarquera que dans l'analyse de la mésotype de Barkevig, il y a moins de silice que dans une mésotype normale; mais cela tient probablement à ce qu'il y reste de la cancrinite non décomposée. Ceci d'ailleurs est d'autant plus probable que nous avons trouvé dans cette bergmannite de l'acide carbonique.

En résumé, nous croyons avoir démontré que la berg-

(1) Mésotype, 86,90 + 5,07 diaspore = 91,97 de bergmannite.

Digitized by Google

mannite est le résultat d'une action épigénique sur la cancrinite, parce que :

1° Le prisme hexagonal observé le plus communément sur la bergmannite est la forme cristalline de la cancrinite;

2° Le passage matériel des deux substances l'une à l'autre s'observe de la manière la plus évidente sur les échantillons;

3° Leur composition chimique présente une analogie très-suffisante et remarquable, surtout pour la quantité d'alumine, qui, comme on le sait, reste généralement stationnaire, lorsque des silicates alumineux s'altèrent.

Au point de vue géologique, cette étude nous a conduits aux conclusions suivantes, que nous nous proposons de développer dans un second Mémoire :

1° Une masse fondue de silicate aluminoso-alcalin, contenant beaucoup de soude et moins de silice qu'il n'en faudrait pour la transformer en feldspath, donne lieu néanmoins à la formation d'une forte proportion de ce silicate, ce qui a pour résultat d'appauvrir notablement le reste du liquide dans sa teneur en silice. L'orthose cristallise librement, remplaçant au besoin jusqu'à la moitié de sa potasse par la soude (1). Il est probable qu'il ne se forme jamais de l'albite *par fusion* (Roth, *Gesteins Analysen*, p. xvii).

2° L'excédant de soude et l'état de saturation du liquide

---

(1) L'analyse du feldspath de Laurvig, associé à la bergmannite, a donné à Gmelin :

Silice	65,9
Alumine	19,46
Potasse	6,55
Soude	6,14
Chaux	0,28
Peroxyde de fer	0,44
Perte	0,12
Total	98,89

(*Poggendorff's Annalen*, vol. LXXXI, p. 313; 1850.)

Digitized by Google

donnent ensuite lieu à la formation de l'élæolithe, cristallisant à son tour les cristaux d'orthose.

3° La partie encore liquide est arrivée à un degré de basicité qui ne permet plus la formation d'aucun silicate connu, c'est-à-dire que l'oxygène de la silice est moindre que celui des bases réunies, proportion qui n'existe dans aucune roche (*voir* Roth, *Gesteins Analysen*), ni dans aucun minéral auquel on pourrait avec quelque probabilité assigner une origine *par fusion*. Le liquide alors, pour suppléer au manque de silice, absorbe les gaz acides qui ont évidemment accompagné son apparition, comme ils accompagnent l'apparition des laves dans les volcans actuels, et il se forme de la cancrinite quand le gaz absorbé est de l'acide carbonique, de la sodalite quand c'est du chlore, ou bien les deux simultanément. Ceci explique mieux que toute autre théorie la présence en quantité variable des acides volatils dans certains silicates.

4° Dans une autre phase de l'existence de la roche, la vapeur d'eau est peut-être suffisante pour transformer la cancrinite en mésotype, la solution des principes alcalins devenus libres agissant à son tour comme agent de destruction sur d'autres espèces, ou comme principe régénérateur de masses inertes.

Digitized by Google

EXPÉRIENCES

sur les variations de température produites dans une masse d'air par un changement de volume;

PAR M. ATHANASE DUPRÉ,
Professeur de Mécanique à la Faculté des Sciences de Rennes.

Lorsqu'on dilate un gaz pris à la température t_1 sous la pression p_1 en atmosphères et ayant pour densité D_1 par rapport à l'eau à 4°, si on lui fait opérer tout le travail possible et qu'on désigne par t_2 p_2 D_2 les nouvelles valeurs des mêmes quantités, on a la formule

$$(1) \qquad (K-1)\log\frac{D_1}{D_2} = \log\frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t_2}$$

donnée d'abord par Poisson et démontrée depuis de deux manières différentes par M. Bourget et par moi. K désigne le rapport entre la capacité KC à pression constante et la capacité C à volume constant; entre elles il existe d'ailleurs une relation bien connue qui pour le cas de l'air se réduit à

$$(2) \qquad (K-1)c = \frac{10332{,}91 \times 0{,}00367}{1{,}293187 \times 437}$$

et donne

$$K = 1{,}39335,$$

en prenant, d'après M. Regnault, $KC = 0{,}2377$. Le nombre 437 est la valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur dont l'exactitude a été démontrée dans mes précédents Mémoires.

M. Masson ayant trouvé 1,41, je prendrai le nombre intermédiaire 1,40 certainement très-approché, et l'équation (1) fera connaître, pour un changement assigné de densité ou de volume, la variation de température à comparer avec les données de l'expérience.

Digitized by Google

MM. Favre et Silbermann ont rendu compte, dans les *Annales de Chimie et de Physique*, tome XXXVII, 3e série, des résultats obtenus par eux; ce sujet leur a paru se joindre naturellement à leurs recherches très-remarquables sur les quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques et moléculaires. En prenant l'air successivement sous les pressions $\frac{1}{2}$, 1, 2 atmosphères et doublant son volume, ils ont observé des variations 5°; 7°,6; 12°,8 qui sont loin d'être égales entre elles, comme le veut la formule, et qui n'approchent pas du nombre 58°,4 qu'elle fournit. L'air, sous la pression de deux atmosphères, n'a présenté à ces messieurs que des abaissements de température de 20°,4 et 25°,4 lorsqu'ils ont rendu son volume 4 et 8 fois plus grand; tandis que la formule, dans ces deux cas, donne pour $\delta = t_2 - t_1$ les nombres 110°,24 et 149°,52. En présence d'un désaccord aussi complet, il m'a paru que des expériences nouvelles étaient nécessaires; le succès en est dû au concours dévoué de M. Malaguti, mon excellent doyen et ami, que je prie de recevoir ici l'expression de ma reconnaissance.

Une cause d'erreur grave existe dans l'appareil de MM. Favre et Silbermann : pendant que le thermomètre de Bréguet se met en équilibre de température avec la masse gazeuse, la surface du corps de pompe en cuivre qu'ils ont employé absorbe elle-même une énorme quantité de chaleur, et cela explique pourquoi leurs résultats sont si faibles. J'ai préféré me servir de l'appareil Clément et Désormes modifié convenablement : les causes d'erreurs y sont beaucoup moins importantes et plus faciles à corriger.

Le ballon de 25 litres environ, placé dans un réservoir d'eau, avait été revêtu intérieurement d'une couche de cire jaune, substance dont l'action, pour donner ou prendre de la chaleur, est moins énergique que celle du verre. Sa garniture communiquait d'une part avec un manomètre à eau qui recevait la pression par l'intermédiaire d'une masse

Digitized by Google

d'huile à grande surface et dont le tube vertical, où se lisait la pression, paraissait seul hors du réservoir. D'autre part le ballon communiquait, par un tube à robinet, d'abord avec un appareil à dessécher de 4 mètres de développement, puis, par l'intermédiaire de cet appareil, avec un grand flacon muni de deux tuyaux à robinets permettant d'y faire arriver de l'eau quand on voulait accroître la pression intérieure, ou, au contraire, de laisser écouler ce liquide pour produire une dilatation.

Pour faire une expérience, l'un des opérateurs ouvrait le robinet d'écoulement de l'eau et le robinet du ballon qu'il refermait après un certain nombre de secondes indiqué par un appareil d'horlogerie. De son côté l'autre observateur marquait le point le plus bas atteint par la surface de l'eau dans le manomètre, et aussi le point où cette surface remontait pendant les deux secondes suivantes; le quart de cette ascension n'est pas beaucoup inférieur à la demi-vitesse initiale qu'on peut prendre sans grande erreur pour vitesse moyenne pendant la dilatation à peu près uniforme du gaz. La correction étant faible, ce moyen de l'effectuer suffit, et il est moins laborieux que celui auquel j'avais pensé d'abord, et qui consisterait à opérer avec des ballons de diamètres très-différents, puis à lier ensemble par une formule empirique les résultats obtenus dans les mêmes circonstances et à faire ensuite le rayon infini, afin d'éliminer la cause d'erreur. Le point le plus bas a donc été abaissé d'un nombre de millimètres égal au quart du produit de la durée de l'écoulement par l'ascension pendant les deux premières secondes. Les indications du manomètre avant l'expérience et après le réchauffement n'exigeaient aucune correction ; elles étaient prises à partir du niveau correspondant à la pression atmosphérique. Il n'a pas paru utile de tenir compte du changement de densité de l'eau par suite des variations de température. En joignant aux nombres ainsi obtenus la pression baromé-

Digitized by Google

trique p et la température t_1 du réservoir d'eau, on avait tout ce qui est nécessaire pour déterminer les diverses pressions et la variation de température.

Au moment où l'on ferme le robinet du ballon, le gaz a pour température t_2 et pour tension p_2; après le réchauffement, son volume n'ayant pas changé et ces quantités étant devenues p_3 et t_1, on a l'équation

$$\frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t_2} = \frac{p_3}{p_2}, \tag{3}$$

d'où l'on déduit la relation

$$\delta = \frac{1+\alpha t_1}{\alpha} \cdot \frac{p_3 - p_2}{p_3} \tag{4}$$

qui permet de calculer la variation de température correspondante aux données p_2 et p_3 de l'expérience. Elle s'applique, comme tout ce qui précède, aux compressions aussi bien qu'aux dilatations.

D'un autre côté l'équation (1), dans laquelle les rapports $\frac{D_1}{D_2}$, $\frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t_2}$ doivent être remplacés par $\frac{p_1}{p_2}$ et $\frac{p_3}{p_2}$, devient après simplification

$$K(\log p_1 - \log p_3) = \log p_1 - \log p_2; \tag{5}$$

elle donne p_3 qu'on pourrait comparer immédiatement avec la valeur de cette quantité trouvée par expérience. Mais il vaut mieux s'en servir pour calculer δ au moyen de la formule (3) et comparer ensuite le résultat avec le précédent. Voici les tableaux des nombres obtenus dans vingt-deux expériences; les pressions sont exprimées en millimètres d'eau.

Digitized by Google

Expériences du 27 mai 1862.

Le bain est à $16°\frac{1}{4}$ et la pression barométrique corrigée est 10313.

NUMÉROS.	DURÉE de l'écoulement	ASCENSION en 2 secondes.	p_1.	p_2.	p_3.	δ par expérience.	δ calculé.	DIFFÉRENCE.	DIFFÉRENCE relative.
	s	mm				°	°	°	
1	6	30	10767	10078	10273	5,49	5,38	+0,11	$\frac{1}{50}$
2	7	24	10773	10121	10305	5,16	5,09	+0,07	$\frac{1}{70}$
3	7	26	10781	10118	10311	5,41	5,11	+0,30	$\frac{1}{18}$
4	2	21	10779	10340,5	10463,5	3,40	3,42	−0,02	$\frac{1}{170}$
5	3	19	10780,5	10476	10567	2,49	2,30	+0,19	$\frac{1}{13}$
6	3	23	10789,5	10468,5	10563	2,59	2,45	+0,14	$\frac{1}{18}$
7	6	28	10799	10094,5	10295	5,63	5,48	+0,15	$\frac{1}{37}$
8	6	26	10794,5	10271	10415,5	4,01	4,10	−0,09	$\frac{1}{45}$
9	4	20	10800	10579	10646	1,82	1,66	+0,16	$\frac{1}{11}$

Digitized by Google

Expériences du 28 mai 1862.

Le bain est à $16^{o}\frac{1}{2}$ et la pression atmosphérique est 10365.

NUMÉROS.	DURÉE de l'écoulement	ASCENSION en 2 secondes.	p_1.	p_2.	p_3.	δ par expérience.	δ calculé.	DIFFÉRENCE.	DIFFÉRENCE relative.
	s	mm				o	o		
1	6	27	10852,5	10219,5	10398,5	4,98	4,90	+0,08	$\frac{1}{60}$
2	5	24,5	10847	10264,4	10431,5	4,63	4,48	+0,15	$\frac{1}{31}$
3	7	28	10872,5	10127	10335	5,82	5,81	+0,01	$\frac{1}{580}$
4	5	27	10853	10317	10474	4,34	4,08	+0,26	$\frac{1}{17}$
5	5	19	10852	10403	10529	3,46	3,47	−0,01	$\frac{1}{346}$
6	4	23	10856	10395	10531	3,74	3,50	+0,24	$\frac{1}{16}$
7	7	34	10881	10187,5	10384	5,47	5,36	+0,11	$\frac{1}{50}$
8	4	27	10885	10401	10539	3,79	3,71	+0,08	$\frac{1}{47}$
9	5	23	10870	10250,5	10423	4,79	4,82	−0,03	$\frac{1}{160}$
10	5	23,5	10860	10276,6	10443	4,61	4,49	+0,12	$\frac{1}{38}$
11	$5\frac{1}{2}$	31	10846	10146,4	10346	5,18	5,41	+0,17	$\frac{1}{33}$

Digitized by Google

Expériences du 31 *mai* 1862.

Le bain est à 18° et la pression atmosphérique est 10348.

NUMÉROS.	DURÉE de l'écoulement	ASCENSION en 2 secondes.	p_1	p_2	p_3	δ par expérience.	δ calculé.	DIFFÉRENCE.	DIFFÉRENCE relative.
	s	mm				°	°		
1	10	30	11712	10058	10500,5	12,24	12,41	−0,17	$\frac{1}{73}$
2	10	39	11683,5	10073	10496	11,71	12,19	−0,48	$\frac{1}{25}$

On voit par ces tableaux que les différences entre les variations de température déterminées par l'expérience et le calcul sont généralement une très-petite fraction de la quantité à mesurer. Deux fois seulement, le premier jour, cette fraction a presque atteint $\frac{1}{10}$; le second et le troisième jour, après avoir acquis l'habitude d'opérer, on n'a plus remarqué qu'une seule différence relative surpassant $\frac{1}{25}$, les autres étant presque toujours inférieures à $\frac{1}{30}$.

L'expérience n° 1 du troisième tableau, dans laquelle le rapport des pressions est $\frac{1}{6}$, a conduit à une variation de température 12°,24 presque égale au nombre 12°,8 obtenu par MM. Favre et Silbermann, en faisant passer la pression de deux à une atmosphère; cela montre que leur procédé est défectueux. D'ailleurs, en admettant leurs résultats, on aurait pour l'équivalent mécanique de la chaleur un chiffre incomparablement plus faible que celui qui a été trouvé par M. Joule en comprimant de l'air; on a ainsi une seconde preuve expérimentale de la nécessité de leur faire subir de très-grandes corrections.

Conclusion. — Par les expériences rapportées ici, l'exac-

Digitized by Google

titude de la formule de Poisson est complétement mise hors de doute pour les variations de pression employées. Au delà elle est incontestable pour ceux qui admettent le principe de la transformation exacte du travail en chaleur, puisqu'il en existe plusieurs démonstrations satisfaisantes; les adversaires de ce principe ne peuvent lui opposer aucune expérience acceptable, et même on peut affirmer que les expériences faites en vue de trouver l'équivalent mécanique de la chaleur par la compression des gaz prouvent qu'elle est encore au moins approchée.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur l'acide oxonique, produit de l'action réductrice de l'hydrogène naissant sur l'acide oxalique; par M. F. Schulze (1).

A une solution de 1 partie d'acide oxalique dans 10 parties d'eau on a ajouté 1 partie d'acide sulfurique; on a porté la liqueur à l'ébullition, et puis on y a introduit par petites portions de la poudre de zinc aussi longtemps qu'on a remarqué une effervescence. On a ensuite séparé la liqueur par décantation de l'excès de zinc et de l'oxalate de zinc, et on l'a sursaturée par la chaux caustique. La liqueur filtrée, séparée du précipité, a été additionnée d'une petite quantité d'eau de baryte pour enlever complétement l'acide sulfurique; après quoi l'excès de chaux a été précipité par l'acide carbonique. La solution renfermait le sel de chaux d'un acide qui a été précipité par l'acétate de plomb. Le

(1) *Chemisches Centralblatt* (1862), p. 609, et *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie*, t. V, p. 616.

Digitized by Google

précipité plombique a donné à l'analyse des nombres qui conduisent à la formule

$$2\,PbO,\ C^4H^3O^4.$$

C'est de ce sel de plomb qu'on a isolé l'acide lui-même.

Cet acide est soluble dans l'eau en toutes proportions. La solution possède une forte réaction acide; elle est inactive en ce qui concerne ses propriétés optiques. Lorsqu'on l'évapore en consistance sirupeuse et qu'on chauffe pendant longtemps à 100°, il s'en sépare des lamelles rhomboïdales. A 120° l'acide sirupeux commence à se volatiliser et émet une vapeur fortement irritante.

Pour préparer le sel de plomb de cet acide, on a fait digérer le sel basique dont il a été question plus haut avec l'acide libre. On a obtenu ainsi une solution dont le sel neutre s'est séparé par l'évaporation, sous forme de cristaux brillants appartenant au type rhomboïdal. Ce sel de plomb renferme $PbO,\ C^4H^3O^5$.

Le sel de baryte obtenu en sursaturant l'acide libre par l'eau de baryte et séparant l'excès de baryte par l'acide carbonique cristallise en petites aiguilles groupées en mamelons. Il est très-soluble dans l'eau, mais la solution s'effectue lentement à froid. Il renferme $BaO,\ C^4H^3O^5$.

Le sel de chaux se sépare de la solution concentrée en petites aiguilles groupées en étoiles et renfermant 3 équivalents d'eau de cristallisation. Lorsqu'on le décompose par la chaleur, il se boursoufle considérablement.

Avec le nitrate d'argent, les solutions des oxonates donnent un précipité blanc, soluble dans l'eau bouillante, d'où le sel d'argent se dépose en cristaux brillants.

La composition des sels neutres de plomb et de baryte et les propriétés de tous ces sels semblent indiquer que l'acide oxonique est identique avec l'acide glycolique. On sait que celui-ci se transforme par l'oxydation en acide oxalique. Il n'est donc pas impossible que ce dernier acide puisse se

Digitized by Google

convertir par voie de réduction en acide glycolique. Il est à notre connaissance que M. Lautemann a pu préparer au laboratoire de M. Kolbe avec l'acide glycolique le sel basique décrit par l'auteur. Au reste, la comparaison des formules des acides glycolique et oxalique montre la possibilité d'une telle réduction :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^4O^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Acide oxalique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^2O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Acide glycolique.}}$$

Sur les produits formés par l'action de l'amalgame de sodium sur l'éther oxalique; par M. C. Lœwig (1).

(Deuxième Mémoire.)

En traitant l'éther oxalique par l'amalgame de sodium et l'eau, M. Lœwig a obtenu, comme on sait, l'éther d'un acide auquel il a donné le nom d'acide *désoxalique* (2). Il fait connaître dans ce nouveau Mémoire une métamorphose intéressante que subit cet acide lorsqu'on chauffe la solution aqueuse à 100° en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique. L'acide désoxalique se convertit, dans cette circonstance, en acide paratartrique. Pour effectuer cette transformation, on opère de la manière suivante :

On dissout 10 grammes d'éther désoxalique dans 100 grammes d'eau, on y ajoute 2 ou 3 grammes d'acide sulfurique ordinaire, on introduit le liquide dans des tubes scellés à la lampe qu'on chauffe pendant huit heures au bain-marie. Lorsqu'on ouvre les tubes après le refroidissement, il s'en échappe de l'acide carbonique avec violence. Après les avoir

---

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIV, p. 1.

(2) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIII, p. 468 (1861).

Digitized by Google

fermés à la lampe, on les chauffe de nouveau pendant quatre heures; en ouvrant les pointes, on remarque de nouveau un violent dégagement d'acide carbonique. On sépare ensuite exactement l'acide sulfurique à l'aide de l'eau de baryte, on évapore le liquide filtré au bain-marie et on l'abandonne sous une cloche au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique. Il s'y forme des cristaux prismatiques qu'on purifie par expression et par une nouvelle cristallisation. Ces cristaux possèdent toutes les propriétés de l'acide paratartrique; ils perdent leur transparence lorsqu'on les chauffe. Leur solution se comporte avec l'eau de chaux et la solution de sulfate de chaux comme la solution de l'acide paratartrique. Lorsqu'on partage la solution de ces cristaux en deux parties, qu'on sature l'une par la potasse et qu'on ajoute l'autre, il se forme un précipité blanc cristallin de paratartrate acide de potasse. Le sel d'argent forme une poudre cristalline qui a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule

$$C^8 H^4 Ag^2 O^{12}.$$

En supposant que l'acide désoxalique renferme $C^{10} H^6 O^{16}$, il se dédoublerait, comme l'indique l'équation suivante :

$$C^{10} H^6 O^{16} = C^8 H^6 O^{12} + C^2 O^4.$$

Synthèse d'alcools polyatomiques; par M. L. Carius (1).

Les alcools polyatomiques offrent une relation de composition très-simple avec certains hydrocarbures et avec l'eau oxygénée :

$$C^2 H^4 + H^2 O^2 = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^2 H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Alcool éthylénique (glycol).}}$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIV, p. 265 (nouvelle série, t. XLVIII); décembre 1862.

Digitized by Google

$$C^3H^4 + H^2O^2 + H^2O = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Glycérine.}}$$

$$C^6H^6 + (H^2O^2)^3 = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^6 \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^6}_{\text{Glucose (?).}}$$

Des relations analogues existent entre les oxychlorures correspondants d'une part, les hydrocarbures et l'acide hypochloreux hydraté de l'autre :

$$C^2H^4 + \left.\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\right\} O = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}}_{\text{Oxychloride d'éthylène (glycol monochlorhydrique).}}$$

$$C^3H^4 + \left.\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\right\} O = \underbrace{C^3H^5 \left\} \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}\right.}_{\text{Épichlorhydrine.}}$$

$$C^6H^6 + 3\left.\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\right\} O = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^6 \\ H^3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O^3 \\ Cl^3 \end{matrix}}_{\text{Trioxychloride de phénylène (glucose trichlorhydrique).}}$$

L'auteur a supposé que toutes ces combinaisons pourraient être formées par addition directe, dans le sens des équations précédentes, et cette supposition a été vérifiée par l'expérience, du moins en ce qui concerne l'acide hypochloreux hydraté.

Les recherches entreprises sur l'addition directe de l'eau oxygénée ont été entravées par des difficultés que l'auteur croit avoir vaincues à présent. Il communique dans cette Note les faits relatifs à la transformation de l'éthylène en glycol monochlorhydrique.

Une solution concentrée d'acide hypochloreux pur dans l'eau, agitée, dans des vases exactement bouchés, avec de l'é-

Digitized by Google

thylène, absorbe ce gaz complétement au bout de quelques heures. L'odeur de l'acide hypochloreux disparaît complétement si l'on a fait réagir les deux corps dans les proportions de leurs poids moléculaires. La solution aqueuse est épuisée par l'éther, et la liqueur éthérée, déshydratée sur du carbonate de potasse, filtrée et distillée, a donné un liquide incolore très-soluble dans l'eau, bouillant à 128°, et offrant la composition et la densité de vapeur (2,80) du glycol monochlorhydrique. Ce corps est le produit unique de la réaction de l'acide hypochloreux sur l'éthylène.

Sur la production du nitrite d'ammoniaque par l'eau et l'air atmosphérique sous l'influence de la chaleur;
par M. C.-F. Schœnbein (1).

Communication faite à l'Académie royale de Bavière le 14 juin 1862.

On porte un creuset de platine à une température telle, qu'une goutte d'eau qu'on y dépose se vaporise, sans prendre la forme sphéroïdale; on verse dans le creuset de l'eau goutte à goutte en attendant, avant d'ajouter une nouvelle goutte, que la précédente se soit complétement vaporisée, et l'on condense les vapeurs d'eau en les faisant pénétrer dans l'ouverture d'un flacon froid. Quand on s'est procuré ainsi quelques grammes d'eau, on trouve que ce liquide, acidulé par quelques gouttes d'acide sulfurique, bleuit l'empois ioduré.

On peut se procurer de grandes quantités d'une telle eau, en chauffant la cucurbite d'un alambic en cuivre, et en y

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIV, p. 1 (nouvelle série, t. XLVIII); octobre 1862.

Digitized by Google

faisant arriver, à l'aide d'un tube plongeant jusqu'au fond, de petites quantités d'eau pure, qui se vaporisent sur-le-champ avec sifflement. Dès que le fond de l'alambic est sec, on renouvelle l'affusion de l'eau, et l'on continue ainsi de manière à se procurer de grandes quantités de liquide.

Cette eau ainsi distillée possède les propriétés suivantes :

1° Acidulée par l'acide sulfurique, elle colore immédiatement en bleu foncé le liquide ioduro-amidonné;

2° Colorée en rouge par une solution de permanganate de potasse, elle se décolore rapidement lorsqu'on chauffe;

3° Traitée par une quantité relativement notable de potasse caustique, elle dégage assez d'ammoniaque pour qu'une bande de papier de curcuma soit brunie.

Lorsque, après avoir ajouté une petite quantité de potasse à de grandes masses de cette eau, on évapore à sec, il reste un faible résidu qui possède tous les caractères d'un nitrite, tels que dégagement de vapeurs nitreuses par l'addition d'acide sulfurique concentré, décoloration énergique d'une solution de permanganate de potasse additionnée d'acide sulfurique.

Lorsqu'on évapore à siccité de grandes quantités de l'eau dont il s'agit, sans y ajouter préalablement de la potasse, il reste un faible résidu dont la potasse dégage des traces d'ammoniaque.

Tous ces faits démontrent que l'eau dont il s'agit renferme de petites quantités de nitrite d'ammoniaque. Il est à remarquer que la formation de ce sel n'est point constante et qu'elle dépend probablement de conditions de température qu'il est difficile de préciser. Quant à la réaction qui donne naissance à ce sel, elle paraît évidente : les éléments de l'eau s'ajoutent à l'azote de manière à former du nitrite d'ammoniaque. On sait que la chaleur dédouble ce sel en eau et en azote : il est donc naturel de supposer qu'il peut se former inversement par synthèse.

Si le nitrite d'ammoniaque se forme par la combinaison

Digitized by Google

de l'eau avec l'azote sous l'influence de la chaleur, il doit prendre naissance pareillement pendant la combustion des corps dans l'air ; car toutes les conditions d'une telle formation se trouvent réunies dans cette circonstance, savoir : la chaleur et la présence de l'eau et de l'air.

On peut s'assurer qu'il se forme du nitrite d'ammoniaque par la combustion du charbon. Lorsqu'on dirige les gaz provenant de cette combustion dans un récipient renfermant de l'eau, celle-ci renferme bientôt assez de nitrite d'ammoniaque pour bleuir la solution ioduro-amidonnée en présence d'un acide.

Il se forme de même du nitrite d'ammoniaque par la combustion des corps gras, du gaz de l'éclairage, etc. Il s'en échappe de petites quantités par les cheminées qui livrent passage aux gaz provenant de la combustion du bois. Une éponge imbibée d'eau distillée a été suspendue pendant douze heures dans la partie supérieure d'une telle cheminée. L'eau exprimée s'est montrée neutre et renfermait une petite quantité de nitrite d'ammoniaque.

La combustion des charbons de terre paraît aussi donner naissance à du nitrite d'ammoniaque; seulement, comme elle fournit toujours une petite quantité d'acide sulfureux, celui-ci décompose le nitrite en s'oxydant, et l'acide sulfurique formé se combine avec l'ammoniaque.

Lorsqu'un corps se transforme par la combustion en un acide énergique, il est évident que ce dernier doit décomposer le nitrate d'ammoniaque, et que l'acide nitreux étant déplacé ou même décomposé, l'acide formé doit se combiner avec l'ammoniaque.

Ainsi la combustion du phosphore, celle de l'arsenic, celle du soufre même, donnent lieu à la formation d'une petite quantité d'ammoniaque qui reste unie aux acides énergiques qui ont pris naissance (1).

(1) Nous devons faire remarquer que la formation de petites quantités

Digitized by Google

Sur l'existence du nitrite d'ammoniaque dans les liquides de l'économie animale; par M. Schœnbein (1).

L'auteur commence par établir que la présence d'un ni-

---

d'acide nitrique a été déjà observée par M. Bence Jones dans des circonstances analogues (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXV, p. 176). Ce chimiste a prouvé qu'il se forme de l'acide nitrique, non-seulement dans la combustion de solutions alcooliques d'ammoniaque, d'urée, de caféine, mais encore par la combustion dans l'air de l'hydrogène, de l'esprit-de-vin, du charbon, de la cire, du gaz de l'éclairage purifié. La formation de l'acide nitrique par la combustion simultanée de l'hydrogène et de l'azote par l'oxygène a été constatée depuis longtemps par Cavendish, Lavoisier et Laplace (1785), Berzélius et plus tard par Th. de Saussure, auquel M. Schœnbein attribue, par erreur, la découverte du fait. L'azote tout seul s'oxyde dans une atmosphère d'oxygène (Cavendish), même sec (Becquerel et Fremy), sous l'influence de décharges électriques. Mais ce phénomène nous paraît distinct de celui qui fait le sujet de cette Note, savoir la production simultanée de l'acide azotique et de l'eau par la combustion d'un mélange d'azote et d'hydrogène. Ce dernier fait et les faits analogues, observés par MM. Bence Jones et Schœnbein, ont été expliqués en admettant que l'azote est oxydé par *entraînement*. On peut donner à cette explication un sens très-précis, en posant d'abord ce fait que la molécule d'oxygène est formée de 2 atomes correspondant à 2 volumes. Ainsi le poids atomique de l'oxygène étant 16, son poids moléculaire est 32. L'oxygène libre est donc de l'oxyde d'oxygène, comme l'hydrogène libre (poids moléculaire 2) est de l'hydrure d'hydrogène.

Cela posé, il est évident que l'oxygène *libre* se décompose lorsqu'il se combine avec l'hydrogène, puisque les 2 atomes dont se compose la molécule se séparent :

$$OO + 2H^2 = H^2O + H^2O.$$

Si nous supposons maintenant que deux corps combustibles, tels que l'hydrogène et l'azote, s'oxydent en même temps aux dépens d'une molécule d'oxygène, il est évident que si l'hydrogène enlève à la molécule 1 atome d'oxygène, l'autre devient libre et peut se porter sur l'azote. Ce second atome d'oxygène est donc en quelque sorte à *l'état naissant*, ce qui explique la facilité avec laquelle il oxyde l'azote, élément peu oxydable dans les conditions ordinaires.

On peut interpréter d'une manière analogue le fait de la formation de l'acide azotique pendant l'oxydation de divers corps combustibles. M. Schœnbein admet qu'il se forme de l'acide azoteux ou plutôt de l'azotite d'ammoniaque dans ces circonstances, et que cette formation a lieu par la synthèse directe de l'azote et de l'eau, sous l'influence d'une température convenable. (A. W.)

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVI, p. 151 (1862; n° 11).

Digitized by Google

trite (1) n'a jamais été constatée dans une humeur de l'économie. Il indique ensuite les expériences ou plutôt l'expérience qu'il a faite pour démontrer la présence de ce sel dans la salive. Lorsqu'on ajoute à quelques grammes de salive quelques gouttes d'acide sulfurique étendu, ce liquide bleuit d'une manière intense la solution ioduro-amidonnée. Cette coloration n'est point constante avec la salive provenant de différentes personnes, et lorsqu'elle se manifeste elle n'offre point toujours la même intensité.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Note sur l'absorption de la chaleur par des couches d'air d'épaisseur diverse; par M. Magnus (2).

Lue à l'Académie des Sciences de Berlin le 14 août 1862.

On sait que si l'on fait passer un faisceau de chaleur (hétérogène) à travers un milieu diathermane, la plus grande absorption a lieu dans les premières couches, et que, dans bien des cas, l'absorption devient presque insensible

(1) Nous rappellerons que M. Bence Jones a signalé la présence de l'acide nitrique dans l'urine après l'injection de sels ammoniacaux. (*Loc. cit.*)

(2) *Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin;* année 1862, p. 569.

Digitized by Google

lorsque le faisceau de chaleur a traversé une épaisseur suffisante de la substance. M. Magnus a cherché si l'air atmosphérique était susceptible de produire ce phénomène.

Il s'est servi, à cet effet, d'un tube horizontal où l'on pouvait à volonté faire le vide, fermé à l'une de ses extrémités par une plaque de sel gemme de 12 millimètres d'épaisseur, et contenant dans son intérieur la pile thermo-électrique. L'extrémité fermée par le sel gemme était tournée du côté de la source de chaleur, et on comparait les déviations galvanométriques le tube étant successivement vide et plein d'air. Si ces deux déviations étaient égales, on en devait conclure que la couche d'air qui séparait la plaque de sel gemme de la source avait absorbé toute la portion du rayonnement de cette source que l'air est capable d'absorber, et par des tâtonnements faciles à imaginer on pouvait déterminer l'épaisseur au delà de laquelle toute absorption devenait insensible. M. Magnus a ainsi reconnu que le rayonnement du noir de fumée chauffé à 100° n'était plus absorbé par l'air d'une manière sensible lorsqu'il avait traversé une couche d'air de 30 centimètres d'épaisseur.

M. Magnus considère comme une précaution indispensable à ce genre d'expériences de placer la pile à l'intérieur du tube qui est alternativement vide et rempli d'air. Si elle se trouvait en effet en dehors du tube, la couche d'air qui l'en séparerait agirait toujours par absorption, et il serait impossible d'observer l'effet produit par une couche d'épaisseur moindre. Il est seulement essentiel d'avoir égard aux phénomènes de refroidissement qui accompagnent l'évacuation de l'air par le jeu de la machine pneumatique, et d'attendre que leur influence soit entièrement dissipée avant de commencer aucune expérience.

La Note se termine par les réflexions suivantes :

« Jusqu'ici, dans les recherches sur la transmission de

Digitized by Google

la chaleur rayonnante par les gaz, on n'a tenu aucun compte de cette influence des couches d'air de diverses épaisseurs. Suivant que dans ces recherches la source calorifique (ou la pile) est plus ou moins éloignée du tube à absorption, le rapport entre le pouvoir absorbant du tube vide et celui du tube plein d'air peut avoir des valeurs très-différentes. Ce rapport ne peut être déterminé exactement que s'il n'y a aucune couche d'air qui sépare soit la source de chaleur, soit la pile thermo-électrique du tube à absorption. Cette condition était satisfaite dans les recherches que j'ai insérées au tome CXII des *Annales de Poggendorff* (1), et qui ont été exécutées avec un appareil vertical où la surface du verre chauffé à 100° se trouvait en contact immédiat avec l'espace successivement vide et plein d'air. M. Tyndall a révoqué en doute l'exactitude des résultats fournis par cet appareil, parce que, suivant lui, l'air en contact avec la source de chaleur la refroidirait; il attribue sans doute ce refroidissement à la conductibilité propre du gaz, car la position verticale de l'appareil ne permettait pas à des courants d'air de s'établir. Mais, ainsi que je l'ai démontré, la conductibilité calorifique de tous les gaz, sauf l'hydrogène, est si faible, que la propagation de la chaleur est plus contrariée par le pouvoir absorbant de ces corps qu'elle n'est favorisée par leur pouvoir conducteur. La chaleur se propage ainsi plus facilement à travers le vide qu'à travers un gaz quelconque, sauf l'hydrogène. Pour cette raison, la température de la surface vitreuse rayonnante ne peut pas être sensiblement abaissée par l'introduction d'un gaz dans mon appareil vertical, à moins que ce gaz ne soit mélangé d'hydrogène. »

(1) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXII, p. 499.

Digitized by Google

Note sur l'absorption de la chaleur rayonnante par l'air humide; par M. Magnus (1).

Lue à l'Académie des Sciences de Berlin le 14 août 1862.

Les cahiers d'avril 1862 et de janvier 1863 de ces *Annales* contiennent un résumé de la discussion qui s'est établie entre MM. Magnus et Tyndall au sujet du pouvoir absorbant de l'air humide. Suivant M. Magnus, il ne différerait pas d'une manière appréciable du pouvoir absorbant de l'air sec; suivant M. Tyndall, il serait au moins soixante fois aussi fort. Les expérience suivantes ont paru à M. Magnus propres à trancher la question.

Un tube de 1 mètre de longueur a été fermé à ses extrémités par des plaques de verre disposées de manière qu'on pût les retirer facilement sans changer quoi que ce soit à l'état du tube. D'un côté on a placé la source de la chaleur, de l'autre la pile thermo-électrique. Au moyen d'une pompe à air on a fait passer pendant longtemps de l'air sec à travers le tube, puis on a retiré rapidement les plaques de verre et on a mesuré l'effet produit sur la pile armée de son réflecteur conique. On a recommencé l'expérience en substituant au courant d'air sec un courant d'air saturé de vapeur d'eau par son passage sur des fragments de verre humides. L'effet observé dans la première expérience étant représenté par 100, l'effet observé dans la deuxième l'a été par 99,1. L'air humide absorbe donc réellement un peu plus de chaleur que l'air sec, mais la différence est très-

(1) *Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin;* année 1862, p. 572.

Digitized by Google

faible et ne peut être appréciée qu'avec les appareils les plus délicats. Toutefois on doit estimer le pouvoir absorbant de la vapeur d'eau au quadruple ou au quintuple de celui de l'air, si l'on regarde l'absorption comme variant proportionnellement à la pression.

Des expériences exécutées avec un tube constamment fermé par des plaques de sel gemme ont donné des résultats semblables à ceux de M. Tyndall, mais très-variables d'une expérience à l'autre. L'air humide, sous une épaisseur de 1 mètre, a paru arrêter de 24 à 40 pour 100 de la chaleur transmise par la même épaisseur d'air sec. Dans tous les cas, la surface intérieure des plaques de sel gemme s'est montrée couverte d'eau condensée.

Les expériences décrites dans cette Note et dans les précédentes ont été faites avec un galvanomètre très-sensible à réflexion et à aiguille astatique.

Méthode nouvelle pour déterminer la conductibilité des corps; par M. Angstroem (1).

Dans la plupart des recherches sur la conductibilité des corps solides, on a fait jusqu'ici usage de deux méthodes, fondées l'une et l'autre sur l'observation de l'état stationnaire des températures. La première, qui consiste à mesurer la quantité de chaleur transmise en un temps donné par une plaque dont les faces sont entretenues à des températures constantes, est sujette, ainsi que M. Péclet l'a montré, à d'énormes erreurs qu'il est très-difficile de faire disparaître. La seconde, dont MM. Biot, Despretz et Wiedemann se sont servis, consiste à observer la distribution finale des températures dans une barre échauffée par l'une de ses ex-

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXIV, p. 513; décembre 1861.

Digitized by Google

trémités; elle est propre à donner des résultats exacts, mais ne conduit qu'à la détermination des valeurs *relatives* des coefficients de conductibilité. La détermination des valeurs *absolues* ne peut s'obtenir, en dehors de la première méthode ou des méthodes semblables qui seraient affectées des mêmes causes d'erreur, que par l'observation de l'état variable des températures. On a vu dans le cahier d'octobre 1862 de ces *Annales* le résumé succinct de quelques recherches de M. Neumann, fondées sur l'observation du refroidissement graduel d'une barre primitivement échauffée. Quelques mois auparavant les *Annales de Poggendorff* avaient publié un extrait des recherches de M. Angström où le même principe avait été appliqué d'une manière toute différente.

Soit une barre de longueur assez grande pour que l'influence des extrémités soit négligeable et soumise dans une région peu étendue à des alternatives d'échauffement et de refroidissement périodiques. Les températures de tous les points de la barre finiront par être périodiques lorsque ces alternatives auront été répétées un nombre de fois suffisant (1), et elles présenteront alors les unes avec les autres des relations simples, qui conduiront à la valeur absolue du coefficient de conductibilité. Soit en effet T la durée d'un échauffement et d'un refroidissement successifs, l'excès périodique de la température d'un point déterminé de la barre sur la température ambiante pourra, en vertu d'un théorème connu sur la représentation des fonctions périodiques, s'exprimer toujours par une série de la forme

$$u_0 = a + b \sin\left(\frac{2\pi t}{T} + \beta\right) + b' \sin\left(\frac{4\pi t}{T} + \beta'\right) + b'' \sin\left(6\pi \frac{t}{T} + \beta''\right) + \ldots.$$

(1) A parler rigoureusement, l'état périodique des températures ne s'établit qu'au bout d'un temps infini comme l'état stationnaire.

Digitized by Google

Prenons le point dont il s'agit pour origine des abscisses; l'excès de température d'un point quelconque de la barre séparé du précédent par un intervalle égal à x, sera représenté par une fonction satisfaisant à l'équation différentielle connue

$$\frac{du}{dt} = \frac{k}{c\delta}\frac{d^2u}{dx^2} - \frac{hp}{c\delta s}u,$$

et se réduisant pour $x = 0$ à la valeur précédente de u_0 (1). On sait que dans l'équation différentielle k désigne la conductibilité intérieure, h la conductibilité extérieure, c la chaleur spécifique, δ la densité, p le périmètre et s la section de la barre. Il n'est pas difficile de déduire de là pour u l'expression suivante

$$\begin{aligned} u = ae^{-x\sqrt{\frac{hp}{ks}}} &+ be^{-gx}\sin\left(2\pi\frac{t}{T} - qx + \beta\right) \\ &+ b'e^{-g'x}\sin\left(4\pi\frac{t}{T} - q'x + \beta'\right) \\ &+ b''e^{-g''x}\sin\left(6\pi\frac{t}{T} - q''x + \beta''\right), \\ &+ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}$$

où l'on fait en général

$$g^{(n-1)} = \sqrt{\sqrt{\frac{h^2p^2}{4k^2s^2} + \frac{n^2\pi^2}{\frac{k^2}{c^2\delta^2}T^2}} + \frac{hp}{2ks}},$$

$$q^{(n-1)} = \sqrt{\sqrt{\frac{h^2p^2}{4k^2s^2} + \frac{n^2\pi^2}{\frac{k^2}{c^2\delta^2}T^2}} - \frac{hp}{2ks}}.$$

(1) Il est bien entendu que cette valeur ne convient qu'aux points situés d'un même côté de la région peu étendue qu'on échauffe et qu'on refroidit périodiquement.

Digitized by Google

Dans la pratique, on peut se borner à prendre les premiers termes de chaque série, tant à cause du décroissement des valeurs de b, b', b'',..., qu'à cause de l'accroissement des valeurs de g, g', g''.... On représente par exemple, avec une exactitude suffisante, l'état périodique des températures au point arbitrairement choisi pour origine des abscisses au moyen d'une formule à quatre termes

$$u = a + b\sin\left(2\pi\frac{t}{\mathrm{T}} + \theta\right) + b'\sin\left(4\pi\frac{t}{\mathrm{T}} + b'\right) + b''\sin\left(6\pi\frac{t}{\mathrm{T}} + \theta''\right).$$

Supposons les constantes a, b, b', b'', 0, θ', θ'', déduites par la méthode des moindres carrés d'une série d'observations effectuées de minute en minute. Supposons qu'on détermine de la même façon les constantes qui sont propres à représenter l'état périodique d'un point situé à la distance l du premier, lorsqu'on les met dans la formule

$$u_l = a_l + b_l\sin\left(2\pi\frac{t}{\mathrm{T}} + \beta_l\right) + b'_l\sin\left(4\pi\frac{t}{\mathrm{T}} + \beta'_l\right) + b''_l\sin\left(6\pi\frac{t}{\mathrm{T}} + \beta''_l\right).$$

On déduira de ce qui précède

$$b = b_l e^{gl} \quad \text{et} \quad \beta - \beta_l = ql,$$

ce qui permettra de calculer g et q. Il suffira ensuite de remarquer que

$$gq = \frac{n\pi}{\frac{k}{c\delta}\mathrm{T}},$$

pour avoir une formule qui donne k en fonction de quan-

Digitized by Google

tités directement mesurables, savoir

$$k = \frac{n\pi c\delta}{gq\mathrm{T}}.$$

Pour appliquer cette méthode, M. Angström a fait usage de barreaux à section carrée de $23^{mm},75$ de côté, dans lesquels étaient pratiquées de 50 en 50 millimètres de petites cavités profondes de 15 millimètres et larges de $2^{mm},25$. Les cavités contenaient du mercure dans lequel plongeait le réservoir d'un thermomètre à échelle arbitraire. L'échauffement et le refroidissement alternatifs d'une section donnée du barreau résultaient d'un afflux alternatif de vapeur d'eau bouillante et d'eau froide. La durée de chaque réchauffement et de chaque refroidissement était de douze minutes; la durée d'une période entière était donc de vingt-quatre minutes.

En prenant pour unité de longueur le centimètre, pour unité de poids le gramme et pour unité de temps la minute, les expériences ont donné, à une température moyenne d'environ 50°,

54,62 pour le coefficient de conductibilité du cuivre,
9,77 pour celui du fer.

Le rapport de ces deux coefficients est donc de 5,65. Déterminé directement par la méthode des températures stationnaires, il a été trouvé égal à 5,59. M. Péclet avait trouvé seulement

11,4 pour le cuivre,
4,35 pour le fer.

On voit par là combien ses expériences étaient demeurées imparfaites, malgré les précautions qu'il avait prises pour

Digitized by Google

faire disparaître l'influence nuisible de la couche d'eau adhérente aux plaques métalliques.

Une seconde série d'expériences, exécutée avec un barreau de cuivre de 1180 millimètres de largeur sur 35 millimètres de côté, a donné une valeur du coefficient de conductibilité égale à 55,72 à une température moyenne d'environ 38°.

Digitized by Google

DE L'EXISTENCE D'UN NOUVEAU MÉTAL, LE THALLIUM;

PAR M. A. LAMY,

Professeur de Physique à la Faculté des Sciences de Lille.

Une des découvertes les plus belles et les plus fécondes dont les sciences physiques se soient enrichies depuis un demi-siècle, est la méthode d'analyse, dite *spectrale*, que MM. Bunsen et Kirchhoff ont fait connaître dans le courant du mois d'avril 1860. Chacun sait aujourd'hui que les vapeurs incandescentes des différents composés métalliques, introduits dans une flamme, décèlent toujours la nature du métal, dans le spectre de cette flamme, par des raies transversales brillantes plus ou moins nombreuses, caractérisées par leur position respective, leur netteté ou leur diffusion, leur nombre ou leur coloration.

Une première application de ce principe fondamental ne s'est pas fait attendre, et la découverte du *cœsium* et du *rubidium*, par les illustres savants de Heidelberg eux-mêmes, est venue donner à la nouvelle méthode d'analyse un grand retentissement en même temps qu'une éclatante consécration.

Une découverte de même nature, plus importante peut-être, celle du *thallium*, vient de confirmer pour la troisième fois la généralité et la fécondité de la méthode nouvelle. C'est ce dernier métal qui fait l'objet du présent Mémoire (1).

HISTORIQUE.

Au mois de mars de l'année 1861, un chimiste anglais, M. W. Crookes, annonça, dans le *Chemical News*,

(1) Ce Mémoire comprend l'ensemble des communications que nous avons faites, soit à l'Académie des Sciences dans les séances des 23 juin et 8 décembre 1862, soit à la Société impériale des Sciences de Lille dans les séances des 16 mai, 20 juin, 1er août, 5 septembre et 7 novembre 1862.

Digitized by Google

qu'un dépôt sélénifère du Hartz, soumis à l'analyse spectrale, lui avait présenté une ligne verte caractéristique, révélant l'existence d'un nouveau corps élémentaire, que les réactions chimiques tendaient à faire considérer comme un métalloïde appartenant probablement au groupe du soufre. Dans une seconde Note, publiée en mai de la même année, M. Crookes proposait pour l'élément nouveau le nom de *thallium*, du mot grec θαλλος ou du latin *thallus*, fréquemment employé pour exprimer la riche teinte verte d'une végétation jeune et vigoureuse. Il l'avait rencontré en grandes quantités dans un échantillon de soufre de Liparî, et il indiquait le procédé par lequel il croyait avoir séparé ce nouveau métalloïde des corps étrangers auxquels il était associé. Le procédé consiste à obtenir finalement une dissolution alcaline de l'élément, et à la précipiter par l'hydrogène sulfuré. Ce précipité, que l'auteur anglais regardait, non sans quelques doutes, comme le thallium lui-même, sans mélange d'aucun autre corps, et réduit de l'oxyde par l'hydrogène sulfuré, n'était pas, en réalité, du thallium.

Dans le courant d'avril de cette année, sans connaître les travaux de M. Crookes, dont les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* et les *Annales de Chimie et de Physique* n'avaient pas fait mention, sans doute à cause de l'incertitude qui régnait encore sur les résultats annoncés, j'ai découvert la même raie verte dans les dépôts des chambres de plomb de l'usine de M. Kuhlmann, à Loos, où l'on fabrique l'acide sulfurique par la combustion des pyrites belges. Mais, plus heureux que le chimiste anglais, j'ai pu extraire de ces dépôts le nouvel élément, l'isoler à l'état de pureté et le caractériser complétement par ses propriétés comme par ses combinaisons les plus essentielles (1).

(1) M. Crookes ayant essayé, par des publications postérieures aux miennes, de s'attribuer la priorité de la découverte du métal *thallium*, m'oblige à rapporter ici des faits que j'aurais voulu passer sous silence.

C'est dans la séance du 16 mai 1862, comme en fait foi le procès-verbal

Digitized by Google

Propriétés physiques du thallium. — Le thallium présente tous les caractères d'un véritable métal, et, par la plupart de ses propriétés physiques, se rapproche beaucoup

de cette séance, procès-verbal authentique et incontestable, que j'ai, pour la première fois, montré le thallium métallique et donné une description de ses propriétés les plus essentielles à la Société impériale des Sciences, de l'Agriculture et des Arts de Lille.

Le 6 juin, dans l'intention de m'assurer par moi-même de ce qu'avait obtenu M. Crookes, dont le thallium, me disait-on, figurait à l'Exposition, et avant d'annoncer à l'Institut de France une découverte dont je n'étais plus matériellement sûr, je partis pour Londres, emportant un lingot de mon métal du poids de 12 grammes environ. Après l'avoir montré à MM. Hofmann et Balard, j'eus l'honneur de le présenter, par leur encouragement intermédiaire, d'abord à la 2e classe du Jury international de l'Exposition, ensuite à la plupart des notabilités scientifiques de l'Europe, réunies, soit chez M. Hofmann, soit au grand banquet donné à Greenwich par la Société Chimique de Londres. Ce lingot excita le plus vif intérêt de curiosité, et me valut de la part de tous ces savants éminents un accueil de bienveillance dont je leur suis profondément reconnaissant. La vérité est qu'à ce moment personne n'avait vu de thallium autre que quelques centigrammes d'une poudre noire, exposée sous ce nom par M. Crookes, mais qui en réalité n'était pas du thallium. La vérité encore, c'est que tout le monde ignorait que ce fût un métal; je dirai même que de grands chimistes ne croyaient pas à son existence comme élément. Pressé de questions sur ses propriétés, sa nature, sa préparation, je ne fis aucun mystère de mes recherches, devant M. Crookes qui m'écouta sans protestation, comme en présence de tous les autres savants qui m'interrogèrent. Je déclarai d'ailleurs, à M. Crookes en particulier, qu'aussitôt après mon retour à Lille, j'allais publier le résultat de ces recherches à l'Académie des Sciences de Paris.

Or, à peine eus-je quitté l'Angleterre, que M. Crookes s'empressa, le 19 juin, de communiquer à la Société royale de Londres une Note sous ce titre : *Recherches préliminaires sur le thallium,* dans laquelle il annonçait, pour la première fois, que le thallium était un métal, et donnait à peu près l'ensemble des propriétés physiques que je lui avais indiquées. Ensuite, le 21, il insérait dans le journal qu'il publie, *the Chemical News,* une lettre d'un de ses amis qui déclarait avoir vu chez lui, dès le mois de janvier 1862, du thallium noir, présentant une surface brillante quand on le grattait avec un canif. Comme je n'ai eu l'honneur de lire mon Mémoire à l'Académie des Sciences de Paris que dans sa séance du 23, il en résultait que M. Crookes aurait eu la priorité de publication de la découverte du *métal* thallium, si je n'avais eu soin, dès le 16 mai précédent, d'annoncer cette découverte, et de montrer le métal lui-même à la Société impériale des Sciences de Lille.

Voilà des faits exacts; je laisse à chacun le soin de leur interprétation.

Digitized by Google

du plomb. Doué d'un vif éclat métallique dans une coupure fraîche, il paraît jaune lorsqu'on le frotte contre un corps dur; mais cette teinte est due à une oxydation, car le métal qui vient d'être isolé par la pile électrique au sein d'une dissolution aqueuse, ou fondu dans un courant d'hydrogène, est blanc, avec une nuance gris-bleuâtre qui rappelle l'aluminium.

Le thallium est très-mou, peu tenace, mais très-malléable. On le lamine aisément, sans déchirure, sous la forme de rubans ayant seulement quinze millièmes de millimètre d'épaisseur. Il peut être rayé par l'ongle et coupé facilement au couteau. Il tache le papier en laissant une trace à reflets jaunes. Sa densité est 11,862, avec une approximation au moins égale à un demi-centième; sa chaleur spécifique 0,0325. Ce dernier nombre a été obtenu comme moyenne de deux expériences faites par la méthode des mélanges, avec l'appareil de M. Regnault, en opérant sur 262 grammes et 327 grammes de métal.

Le thallium fond à 290° environ du thermomètre centigrade et ne se volatilise qu'au rouge blanc. Les lingots obtenus par fusion ont une texture cristalline, visible à leur surface quand on a soin de les mettre dans l'eau pour dissoudre la pellicule d'oxyde qui les recouvre, et qui est attestée dans leur masse par le cri qu'ils font entendre quand on les plie.

Chauffé au chalumeau, le nouveau métal présente des phénomènes qui ne permettent pas de le confondre avec le plomb. Il fond rapidement et s'oxyde en répandant une fumée odorante et difficile à définir, blanchâtre par moments, mais mêlée de tons rougeâtres ou violacés. Il continue à fumer longtemps, même après qu'on a cessé de le chauffer.

Enfin le thallium et ses composés sont diamagnétiques. Un cristal de sulfate, suspendu entre les faces polaires de l'appareil de Faraday, prend la direction équatoriale. Un

Digitized by Google

petit cylindre du métal lui-même s'oriente aussi transversalement sous l'influence magnétique. Dans ces expériences, on remarque que les effets d'induction développés dans le thallium par la rupture et la fermeture du circuit de la pile sont très-peu intenses, et permettent par conséquent de ranger ce nouvel élément parmi les métaux mauvais conducteurs de l'électricité et de la chaleur. Un essai de mesure directe de conductibilité pour la chaleur que j'ai tenté, insuffisant pour la détermination du coefficient, a été assez approché toutefois pour légitimer la conclusion précédente.

Mais la propriété physique par excellence du thallium, celle qui, d'après les admirables travaux de MM. Kirchhoff et Bunsen, caractérise l'élément métallique, celle qui a amené sa découverte, c'est la faculté qu'il possède de donner à la flamme pâle du gaz une coloration verte d'une grande richesse, et dans le spectre de cette flamme, une raie unique, aussi isolée, aussi nettement tranchée que la double raie jaune du sodium, ou la raie rouge du lithium. Sur l'échelle micrométrique de mon spectroscope, cette raie occupe la division 120-121, celle du sodium étant à la division 100 (voyez *Pl. I, fig.* 1 et 2). Elle reste simple dans un appareil à quatre prismes qui dédouble parfaitement la raie jaune. Elle correspond au n° 1442,6 de l'échelle du gigantesque spectre solaire donné par M. Kirchhoff dans les *Mémoires de l'Académie de Berlin* pour 1861. Mais elle ne coïncide avec aucune des raies visibles de Frauenhofer, de sorte qu'on ne peut conclure à la présence du thallium dans l'atmosphère du soleil. — Je dois cette détermination précise à l'extrême obligeance de MM. Kirchhoff et Bunsen eux-mêmes.

La plus légère parcelle de thallium ou mieux de l'un de ses chlorures, qui sont beaucoup plus volatils, fait apparaître la ligne verte avec un éclat vraiment extraordinaire, mais peu durable. Un cinquante-millionième de gramme

Digitized by Google

peut encore, d'après mes évaluations, être aperçu dans un composé.

Propriétés chimiques. — Le thallium se ternit à l'air en se recouvrant d'une pellicule d'oxyde qui devient gris-noirâtre à la longue, et préserve d'altération le reste du métal. Dans un vase ouvert, au-dessus d'un bain à 100°, il brunit plus rapidement; mais par son immersion dans l'eau, il reprend immédiatement son éclat métallique, en offrant le moiré qui témoigne de sa structure cristalline. Dans l'eau, il conserve cet éclat à cause de la solubilité de son protoxyde. Il ne décompose pas ce liquide à la température de l'ébullition, mais il en sépare les éléments à froid, avec le secours d'un acide, lentement à la vérité, en dégageant de l'hydrogène.

Le thallium est attaqué par le chlore, lentement à la température ordinaire, rapidement à une température supérieure à 300°. Alors le métal fondu devient incandescent sous l'action du gaz, si celui-ci arrive en abondance, et donne naissance à un liquide jaunâtre qui se prend par le refroidissement en une masse d'une couleur plus pâle.

L'iode, le brome, le soufre, le phosphore s'unissent aussi au thallium pour constituer des iodures, bromures, sulfures et phosphures analogues aux composés correspondants du plomb.

Le sélénium, qui paraît l'accompagner fréquemment dans les pyrites, forme avec lui un séléniure à équivalents égaux, très-fusible et d'une couleur gris-noirâtre. — Enfin, le thallium peut former des alliages avec la plupart des métaux, en particulier le zinc, le plomb, l'antimoine, l'étain, le cuivre, l'argent et le platine.

Les acides azotique et sulfurique sont ceux qui attaquent le plus vivement le thallium, surtout avec l'aide de la chaleur. L'acide chlorhydrique concentré, même bouillant, ne le dissout que difficilement. Dans ces circonstances, il se

Digitized by Google

forme des sels blancs, azotate et sulfate solubles dans l'eau, parfaitement cristallisables, et un chlorure très-peu soluble, mais pouvant aussi cristalliser.

Nous achèverons de caractériser le nouveau métal par les réactions que présentent ses sels au minimum, lesquelles participent à la fois des caractères des métaux de la première, de la troisième et de la quatrième section.

Les dissolutions aqueuses de ces sels, du sulfate ou du carbonate en particulier, ne précipitent ni par les alcalis et les carbonates alcalins, ni par les cyanoferrures jaune et rouge de potassium suffisamment dilués ou acides (1). Avec elles, l'acide chlorhydrique produit un précipité blanc de protochlorure fort peu soluble; l'iodure de potassium, le chlorure de platine, un iodure jaune et un chlorure double plus insolubles encore; le chromate de potasse, un chromate jaune qui se dissout à peine dans un excès d'alcali.

L'hydrogène sulfuré est sans action apparente sur les mêmes dissolutions, si elles sont acides; il en sépare une partie du métal à l'état de sulfure gris-noirâtre, altérable à l'air, quand elles sont neutres; et, lorsqu'elles sont alcalines, il agit comme le sulfhydrate d'ammoniaque, en précipitant tout le thallium sous la forme de sulfure noir, volumineux, se ramassant facilement au fond des vases, et insoluble dans un excès de sulfhydrate ammoniacal.

Enfin le zinc réduit le thallium de ses dissolutions diverses, plus particulièrement du sulfate, en lamelles brillantes, parfois allongées et ramifiées. Dans les mêmes circonstances, l'étain, et même le fer, ne produisent rien de semblable.

Oxydes de thallium.

Le thallium peut s'unir à l'oxygène au moins en deux proportions, pour former un protoxyde et un oxyde supérieur.

---

(1) Le cyanoferrure et le cyanure de thallium ne sont pas insolubles, ainsi que l'a dit M. Crookes, dans sa Note du 19 juin.

Digitized by Google

Protoxyde, TlO. — Le protoxyde est très-curieux par les aspects divers qu'il peut présenter ou les transformations qu'il peut subir. — D'abord il est soluble dans l'eau : sa dissolution incolore a une réaction alcaline nettement prononcée, et présente une saveur et une odeur analogues à celles de la potasse. Comme la potasse, mais à un degré moindre, il est soluble dans l'alcool ; comme elle, il déplace de leurs combinaisons salines les bases insolubles, telles que les oxydes de cuivre, de zinc, l'alumine et la magnésie ; comme elle encore, il absorbe l'acide carbonique de l'air pour constituer un carbonate soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Ensuite, à l'état solide, il est blanc-jaunâtre ou rouge-noir, selon qu'il est hydraté ou non, souvent cristallisé en longues aiguilles prismatiques, et fusible, au-dessus de 300°, en un liquide brun-jaunâtre, qui se prend par le refroidissement en un enduit jaune extrêmement adhérent au verre et à la porcelaine. En réalité, l'oxyde attaque ces matières, en s'emparant d'une partie de la silice qu'elles renferment. Aussi ne peut-on le chauffer ni trop fort ni trop longtemps dans des vases de verre ou de porcelaine sans les altérer plus ou moins profondément.

On obtient le protoxyde en précipitant par la baryte l'acide sulfurique du sulfate de thallium pur. La dissolution incolore, évaporée au contact de l'air, devient de plus en plus alcaline et caustique, répand une forte odeur de lessive, noircit en partie sur les bords surchauffés du vase, mais absorbe en même temps l'acide carbonique de l'air, de façon que, pour un certain degré de concentration et par refroidissement, on obtient un curieux mélange d'oxyde noir, de carbonate gris-blanc et de protoxyde jaune, tous trois cristallisés.

Mais si l'on a soin d'évaporer rapidement la moitié de la dissolution à feu nu, dans une cornue de verre par exemple, puis d'achever la concentration dans une capsule de porcelaine, sous le récipient de la machine pneumatique,

Digitized by Google

en présence d'acide sulfurique concentré, on voit une substance jaunâtre se déposer sous forme cristalline; avec le temps, de longues aiguilles se développent en brunissant peu à peu au fur et à mesure de l'évaporation. Quand une croûte noirâtre recouvre la surface, si on met fin à l'opération, on reconnaît, en détachant les cristaux, que, du côté du fond de la capsule, ils sont jaunes, de manière que l'ensemble constitue un curieux échantillon de longs faisceaux prismatiques panachés de noir et de jaune.

Il résulterait de là que le protoxyde solide est jaune, mais que par dessiccation, par une sorte de déshydratation, qui se produit dans le vide, même à la température ordinaire, il devient noir-violacé, tout en conservant la même forme cristalline. Les expériences suivantes vont mettre hors de doute cette conséquence.

D'abord, en évaporant une dissolution d'oxyde dans une capsule de porcelaine simplement recouverte d'une lame de verre, on observe qu'en enlevant la lame, et chassant au besoin la vapeur par l'air des poumons, les parois de la capsule deviennent subitement noires; qu'en replaçant la lame, elles repassent immédiatement au jaune, et qu'on peut reproduire à volonté ces alternatives de jaune et de noir.

Ensuite, en concentrant une dissolution pareille dans un ballon à col effilé, et fermant ce col à la lampe pendant l'ébullition même, on emprisonne, à l'abri du contact de l'air, l'oxyde déposé sur les parois comme l'oxyde qui cristallisera par le refroidissement de la liqueur restante. Or, cet oxyde est resté jaune pendant tout le temps de la concentration, et il conserve sa couleur indéfiniment. Dans ce cas, l'intérieur de tout le ballon est évidemment saturé de vapeur d'eau qui doit maintenir l'oxyde à l'état hydraté. Mais que l'on renverse le ballon, pour amener le liquide dans la partie effilée du col, que l'on chauffe ensuite modérément, sur la flamme d'une lampe à alcool, quelques points de la paroi jaune, pour détruire la saturation qui

Digitized by Google

existe en ces points, et l'on voit la matière jaune pâlir en se desséchant, puis noircir tout à coup. Si on l'éloigne du feu, elle repasse au jaune, soit lentement en absorbant graduellement de l'humidité, soit rapidement lorsqu'on fait arriver sur elle le liquide du col. On peut chauffer de nouveau et faire passer au noir encore la même partie, pour la ramener au jaune aussi facilement, par son contact avec le liquide.

Ces expériences suffisent pour démontrer que l'oxyde jaune peut devenir noir par le seul fait d'une déshydratation.

Maintenant, si l'on ouvre sous l'eau récemment bouillie des ballons semblables au précédent, on remarque que l'oxyde jaune se dissout, mais jamais d'une manière complète, et reproduit une dissolution incolore, jouissant de toutes les propriétés qu'offrait le protoxyde avant son passage à l'état solide et les transformations qu'on lui a fait subir. D'ailleurs, la partie insoluble dans l'eau est restée parfaitement soluble dans les acides.

Dans l'intention de préparer une vingtaine de grammes de ce protoxyde sec, nous avons disposé, au milieu d'un vase plein d'eau dont on pouvait élever la température à volonté, un ballon à col étranglé, communiquant avec un récipient refroidi, celui-ci étant lui-même mis en communication avec la machine pneumatique. Le ballon ayant reçu la dissolution de protoxyde, et les fermetures étant assez hermétiques pour tenir le vide, on a fait jouer la pompe et commencé l'évaporation, en chauffant d'abord seulement la partie supérieure du ballon. On est certain, par la marche même de l'opération, que cette distillation, qui a duré huit heures, s'est toujours soutenue vive et continue, de manière que l'air a dû être expulsé complétement du ballon. Malgré cette absence d'air, les parois supérieures ont noirci à mesure que le liquide diminuait, comme si on eût opéré à l'air libre, tandis qu'en contact avec la

Digitized by Google

liqueur, il y avait une zone d'oxyde constamment jaune; et quand, par hasard, quelques bulles de vapeur, soulevées brusquement du fond du vase, projetaient la dissolution sur les parties noircies, celles-ci redevenaient immédiatement jaunâtres, pour repasser au noir par une dessiccation ultérieure.

Vers la fin de l'opération, quand tout parut solidifié, on porta le ballon à 100°, puis on le ferma à la lampe, en fondant la partie étranglée du col.

Toute la masse solide était noirâtre, à l'exception d'une petite portion jaune, celle qui, pendant l'évaporation, s'était détachée des parois et était tombée au fond du ballon.

Jeté dans l'eau, l'oxyde noir jaunissait d'abord, puis passait peu à peu au brun, tout en se dissolvant en proportion très-notable. La liqueur avait une forte réaction alcaline et présentait toutes les propriétés des sels au minimum. Le même oxyde noir se dissolvait aisément, sans résidu, dans l'acide nitrique dilué.

Il ne faudrait pas conclure de ce qui précède que la coloration noire du protoxyde est toujours produite par une déshydratation. Ce composé, en effet, a une grande tendance à absorber l'oxygène, et passe aisément à un degré d'oxydation supérieur en noircissant encore. Nous étudierons plus loin le peroxyde formé dans ces circonstances.

Alcool thallique.

En faisant chauffer de l'alcool absolu avec du protoxyde préparé et séché dans le vide, comme il vient d'être dit, non-seulement on dissout de l'oxyde, mais on détermine la formation d'un composé des plus curieux. Si, en effet, on évapore la dissolution limpide au bain-marie à 100°, on remarque, vers la fin de l'opération, que le liquide restant ne diminue plus sensiblement, puis, qu'après le refroidissement, il ne se mêle pas à l'alcool qui surnage. Ce liquide, qui ne bout pas à 100°, a une saveur des plus caustiques et l'aspect d'une huile pesante, très-limpide et très-réfrin-

Digitized by Google

gente. Sa densité est 3,5; c'est donc le plus lourd des liquides après le mercure. Dans sa masse nage le cristal plombeux ordinaire dont la densité est 3,3. Son pouvoir réfringent, que je m'attendais à trouver très-considérable, est un peu inférieur à celui du sulfure de carbone; mais la différence est à peine sensible.

Peu soluble dans l'alcool froid, l'huile pesante de thallium se décompose au contact de l'eau. Que l'on fasse arriver ce liquide sur une goutte de l'huile nettement isolée, presque aussitôt on la voit se transformer en une belle masse jaune, plus volumineuse, laquelle n'est autre chose que du protoxyde de thallium pur. En effet, cette masse peut se dissoudre complétement dans l'eau, et la dissolution présente tous les caractères connus du protoxyde.

Le même composé alcoolique tache le papier comme le ferait une huile jaunâtre; seulement, après un laps de temps relativement très-court, sur la tache apparaît un bourrelet jaune, qui n'est encore que du protoxyde de thallium, séparé de l'alcool ou plutôt de l'oxyde d'éthyle par l'humidité de l'air.

On peut préparer directement et en grandes quantités l'alcool thallique, en faisant passer un courant d'oxygène ou d'air sec, dépouillé d'acide carbonique, dans un ballon qui renferme de l'alcool absolu chaud et des feuilles de thallium.

Nous ne connaissons pas d'action véritablement analogue produite par les alcalis sur l'alcool absolu. Toutefois, le composé cristallin appelé *alcool potassique, alcoolate de potasse,* peut être considéré comme de l'alcool absolu, dans lequel l'oxyde anhydre de potassium s'est substitué à 1 équivalent d'eau. Si ce corps ne se produit pas par l'action directe de la potasse hydratée sur l'alcool, c'est évidemment à cause de l'affinité considérable de cet alcali pour l'eau. Il n'en serait pas de même du protoxyde de thallium, dont l'eau peut être chassée facilement par la chaleur seule.

Digitized by Google

Peroxyde brun,

TlO^3.

Un alcali versé dans une dissolution de sesquichlorure de thallium détermine la formation d'un oxyde brun qui se dépose, et de protochlorure de thallium qui reste en dissolution, quand la liqueur contient suffisamment d'eau.

Cet oxyde brun est insoluble, et n'a aucune action sur les couleurs végétales. Séché vers 100°, il retient 1 équivalent d'eau, qu'une forte chaleur lui fait perdre sans altérer sensiblement sa couleur. Mis en contact avec les acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique, il s'échauffe immédiatement et forme des composés salins, hygrométriques, solubles dans l'eau, mais se décomposant plus ou moins complétement, si la liqueur n'est pas acide.

Chauffé au delà de 400°, le sulfate de peroxyde fond et prend une coloration jaunâtre, en même temps qu'il abandonne de l'oxygène et de l'acide sulfurique. Quand tout dégagement gazeux a cessé, le résidu blanc obtenu est du sulfate acide de protoxyde de thallium. De ce sel, une chaleur rouge peut dégager encore de l'acide sulfurique anhydre et produire finalement du sulfate neutre de thallium, très-sensiblement moins fusible.

Le perchlorure est blanc aussi, avec un aspect cristallin, mais moins stable encore que le sulfate. Il fond avec la plus grande facilité et se décompose presque aussitôt en abandonnant du chlore.

Les analyses que nous avons faites pour arriver à la composition de l'oxyde brun nous conduisent à le regarder comme un trioxyde hydraté. En effet, d'abord :

		Trouvé.	Calculé.
		gr	gr
I.	2 gr. trioxyde sec perdent en eau à 300°.	0,069	0,076
II.	3 gr. »	0,110	0,114

Digitized by Google

Ensuite, l'oxyde brun déshydraté, chauffé dans l'oxygène sec et pur, n'augmente pas de poids. Or, nous verrons plus loin que l'oxyde saturé d'oxygène contient 3 équivalents de ce gaz pour 1 de thallium. De plus, l'analyse suivante confirme cette identité de composition. En effet, en introduisant $1^{gr},400$ d'oxyde brun déshydraté avec un poids égal d'acide sulfurique concentré, dans un très-petit ballon auquel était soudé un tube pour recueillir les gaz, puis chauffant le mélange jusqu'à cessation de dégagement gazeux, on a obtenu 70 centimètres cubes d'oxygène à 0° et sous la pression 760 millimètres. Le trioxyde passant à l'état de protoxyde abandonnerait théoriquement 68,4 centimètres cubes.

Je puis ajouter que cette composition de l'oxyde brun rend parfaitement compte des quantités relatives de ce peroxyde et de protochlorure qui se produisent dans la précipitation du sesquichlorure par un alcali. La réaction se formulant comme il suit :

$$2Tl^2Cl^3 + 3(KO, HO) = TlO^3, HO + 3TlCl + 3KCl + 2HO,$$

on doit obtenir :

gr 0,231	oxyde brun hydraté pour	1 gr.	sesquichlorure,
1,155	»	5	»
1,617	»	7	»

et l'expérience a donné :

gr 0,229	oxyde brun hydraté pour	1 gr.	sesquichlorure.
1,138	»	5	»
1,150	»	5	»
1,612	»	7	»

Enfin, par son aspect, par ses propriétés, comme par sa composition, le chlorure résultant de cette réaction est bien du protochlorure.

Digitized by Google

Peroxyde noir,

TlO^3.

En brûlant directement le thallium dans l'oxygène, on donne naissance à un peroxyde noir, qui doit aussi être considéré comme un trioxyde. Voici quelques détails sur sa production et ses propriétés.

De l'oxygène sec et pur arrivant sur le métal fondu le rend incandescent et le transforme rapidement en un oxyde fusible au rouge, d'une texture cristalline lorsqu'il est refroidi, et offrant les caractères d'un mélange de protoxyde et de peroxyde. En partie soluble dans l'eau, qu'il rend franchement alcaline, cet oxyde a une poussière brun-jaunâtre. Soumis de nouveau à l'action de l'oxygène, à une température inférieure au rouge, il augmente encore de poids et devient tout à fait noir-violacé, lorsque la saturation est complète. Ainsi transformé, l'oxyde ne fond plus que difficilement à la chaleur de la lampe, n'adhère plus au vase où l'on opère, et est insoluble dans l'eau qu'il laisse neutre aux papiers réactifs.

Mais si ce peroxyde ne fond pas au rouge sombre, il éprouve au rouge vif, dans un creuset de platine ou de porcelaine, une sorte d'ébullition en dégageant de l'oxygène mêlé à des vapeurs d'oxydes, qui se condensent sur les parois ou au couvercle des creusets. En outre il traverse les creusets de porcelaine. Quand toute émission de gaz a cessé, la masse restante est brun-jaunâtre, semblable au protoxyde fondu, comme lui en partie soluble dans l'eau qu'il rend alcaline, comme lui encore formant avec les acides des sels qui ne précipitent ni par les alcalis, ni par les carbonates alcalins.

L'acide sulfurique concentré attaque très-difficilement à froid l'oxyde noir, mais il peut s'unir à lui sous l'influence de la chaleur. Le sulfate produit, chauffé convenablement,

Digitized by Google

se décompose, comme le sulfate de peroxyde brun, en dégageant de l'oxygène.

La décomposition m'a paru présenter deux phases distinctes. Il y a d'abord comme un temps d'arrêt où l'acide sulfurique cesse de distiller et l'oxygène de se dégager. Le corps blanc produit, amorphe, se décompose au contact de l'eau en donnant lieu à un précipité d'oxyde brun et à du sulfate de protoxyde qui reste en dissolution. Si l'on chauffe davantage le composé blanc, il se fond, et de l'oxygène se dégage encore, mêlé à de l'acide sulfurique qui distille. Il arrive un moment où la chaleur de la lampe à alcool, plus que suffisante pour maintenir le sel fondu très-fluide, ne produit plus aucun dégagement gazeux. La masse refroidie, solide, très-dense, est du sulfate acide de protoxyde de thallium. Enfin, ce dernier sel, chauffé au rouge sur une lampe à courant d'air, abandonne de l'acide sulfurique anhydre et finalement est ramené à l'état de sulfate neutre de protoxyde.

Si l'acide sulfurique concentré paraît sans action à froid sur l'oxyde noir, l'acide chlorhydrique, dans les mêmes circonstances, peut se combiner avec lui et le transformer complétement en chlorure, sans autre dégagement apparent que celui d'une notable quantité de chaleur. En vaporisant l'excès d'acide, on obtient par refroidissement le perchlorure sous la forme d'une masse blanche cristallisée. Une élévation plus grande de température dégage beaucoup de chlore, et produit un composé jaunâtre, semblable au sesquichlorure.

Nous avons fait de nombreuses synthèses de l'oxyde noir pour arriver à sa formule. Malheureusement, les tubes ou les ballons de verre, les creusets de porcelaine dans lesquels on opère, sont attaqués par le protoxyde qui s'unit à la silice et échappe ainsi à une combustion complète. En second lieu, au moment de l'incandescence, il y a toujours une partie d'oxyde brun entraîné par le courant d'oxy-

Digitized by Google

gène. En troisième lieu, comme il faut détacher des vases l'oxyde fondu et cristallisé pour le pulvériser et le soumettre de nouveau à une suroxydation, les vases se brisent, et dans ces manipulations successives on perd nécessairement de la matière. On ne peut d'ailleurs opérer dans du platine, parce que ce métal est attaqué par le thallium en fusion. Notons enfin que $\frac{1}{2}$ équivalent d'oxygène est à peine le cinquantième de l'équivalent du thallium, et l'on comprendra les difficultés que nous avons rencontrées pour faire la synthèse exacte du peroxyde noir.

Les nombres trouvés indiquaient presque constamment plus de deux proportions et demie d'oxygène pour une de thallium, et, dans tous les cas, il y avait des pertes certaines.

Exemples.

I. $3^{gr},415$ de thallium ont augmenté de $0^{gr},375$.

	gr	Différence.
La composition du trioxyde exige..	0,401	−0,026
» de l'oxyde Tl^2O^5...	0,335	+0,040

II. $12^{gr},734$ de thallium en feuilles ont augmenté de $1^{gr},420$.

	gr	Différence.
La composition de TlO^3 exige...	1,498	−0,078
Celle de l'oxyde Tl^2O^5.	1,248	+0,172

Je le répète, dans ces expériences je n'ai pu éviter complétement les pertes. Comme d'ailleurs les nombres obtenus dépassent notablement la proportion d'oxygène nécessaire à l'oxyde Tl^2O^5, j'ai été conduit à admettre la formule

$$TlO^3,$$

d'autant plus qu'elle a trouvé, dans les analyses que je vais rapporter, une confirmation remarquable qui me semble de nature à lever toute incertitude.

On a mis un poids connu d'oxyde noir avec un excès

Digitized by Google

d'acide sulfurique concentré dans un petit ballon en verre auquel on a ensuite soudé un tube propre à recueillir les gaz. Le mélange, chauffé avec précautions, a fourni les résultats suivants :

1° 3 grammes d'oxyde noir, transformés en sulfate de protoxyde, ont dégagé 150 centimètres cubes d'oxygène à 0°. La théorie exigerait 147 centimètres cubes : différence 3 centimètres cubes. La composition de Tl^2O^4 eût exigé 125 centimètres cubes, et l'écart serait sept fois plus grand que le premier.

2° $1^{gr},990$ d'oxyde noir ont dégagé 96 centimètres cubes d'oxygène à 0°, sous la pression $0^m,76$; la même quantité d'oxyde, passant de la composition de trioxyde à celle de protoxyde, doit abandonner théoriquement $97^{cc},2$ (1).

Chlorures de thallium.

Le thallium peut s'unir au chlore en trois ou quatre proportions.

Protochlorure TlCl. — La plus stable de ces combinaisons est le protochlorure, composé blanc, offrant beaucoup d'analogie avec le chlorure d'argent, soit par la facilité avec laquelle il se sépare, sous la forme de lourds flocons, des liqueurs où on vient de le précipiter, soit par son aspect, sa flexibilité, sa translucidité quand il a été fondu. Mais le protochlorure de thallium est un peu soluble dans l'eau, surtout à chaud, de façon qu'on peut l'obtenir aisément à l'état cristallin. Il est moins soluble dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. 100 grammes d'eau en dissolvent 2 grammes environ à 100°,8, et un peu moins de $\frac{1}{2}$ gramme à 18°. Il est d'ailleurs insoluble dans l'alcool, fort peu soluble dans l'ammoniaque et inaltérable à la lumière.

(1) M. Crookes a annoncé l'existence de trois oxydes qui sont possibles sans doute; mais le *sous-oxyde* ne se produit pas dans les circonstances qu'indique l'auteur, l'*oxyde* ne jouit pas des propriétés si caractéristiques de notre protoxyde, et enfin nous n'avons pas réussi à obtenir l'*acide thallique*, en suivant le procédé de préparation dont parle M. Crookes. (Note du 19 juin.)

Digitized by Google

Enfin il a une densité considérable (7,02), à peine inférieure à celle du protochlorure de mercure, l'un des chlorures métalliques les plus denses.

Sesquichlorure Tl^2Cl^3. — Ce sel se présente sous la forme de belles lamelles hexagonales jaunes, d'autant plus foncées en couleur qu'elles se sont produites plus lentement, ou au sein de dissolutions moins acides. Il est soluble dans l'eau, dans la proportion d'environ 4 à 5 pour 100 à la température de l'ébullition. En se dissolvant, il éprouve une très-légère décomposition, d'où résultent la précipitation d'une faible quantité d'oxyde brun, la formation de protochlorure et la mise en liberté d'un peu d'acide chlorhydrique. On s'oppose à cette décomposition, et l'on maintient incolore la liqueur, par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou nitrique.

Le sesquichlorure fond, entre 400 et 500°, en un liquide brun foncé qui se prend par le refroidissement en une masse compacte, friable, de couleur jaune-brun et dont le retrait, relativement considérable, permet de la détacher aisément des vases de verre ou de porcelaine où on l'a fondue. Sa densité est 5,9.

On prépare le sesquichlorure en dissolvant le thallium dans l'eau régale, chauffant la masse résultante jusqu'à fusion et cessation de tout dégagement de chlore, puis la faisant cristalliser dans l'eau.

On peut encore obtenir le sesquichlorure par l'action directe du chlore sur le thallium; comme dans la préparation précédente, il faut chauffer la masse pour dégager l'excès de chlore.

J'ai éprouvé quelques difficultés pour déterminer la proportion des éléments constitutifs de ce chlorure, parce que le dosage direct à l'aide du nitrate d'argent ne me donnait pas de résultats satisfaisants. Par différents moyens, je suis pourtant parvenu à cette détermination, dont l'exactitude me paraît aujourd'hui certaine. Dans une première

Digitized by Google

manière de procéder, j'ai précipité le sesquichlorure par la potasse, puis dosé, selon la méthode ordinaire, le chlore des chlorures de thallium et de potassium obtenus. Mais il est indispensable pour le succès de l'opération, d'abord d'aciduler la dissolution par l'acide nitrique, ensuite et surtout d'employer à cette dissolution une quantité d'eau chaude relativement considérable. Sans cette dernière précaution, des lavages à l'eau bouillante continués pendant plusieurs jours ne parviennent pas à débarrasser complétement l'oxyde brun précipité des dernières traces de protochlorure.

Dans un deuxième procédé, j'ai eu recours à l'emploi d'une liqueur titrée d'argent et de phosphate de soude ordinaire.

Enfin, j'ai fait la synthèse du chlorure par l'action directe du chlore sur le thallium. Voici les résultats trouvés :

	Poids du sesquichlorure jaune.	Chlore trouvé.	Chlore calculé.	Différence.
	gr	gr	gr	gr
I.....	1,000	0,204	0,207	0,003
II.....	5,000	1,033	1,034	0,001
III.....	10,000	2,073	2,068	0,005
IV.....	4,856	1,014	1,004	0,010

Et, comme moyenne de deux expériences :

3 grammes de thallium ont absorbé 0,770, au lieu de 0,782 exigés pour la composition du sesquichlorure.

Perchlorures. — En chauffant avec précaution dans un courant lent de chlore, soit le thallium, soit son protochlorure, on obtient des composés jaune pâle ou blancs qui renferment plus d'une proportion et demie de chlore pour une de métal.

Lorsqu'on soutient la chaleur de manière à maintenir bien fluide le chlorure produit, on trouve constamment à la balance que l'absorption du gaz correspond très-sensiblement à 2 équivalents.

Digitized by Google

Exemples :

I.....	1,330	thallium ont augmenté de	0,472
II.....	5,892	» »	2,070
III.....	12,000	protochlorure »	1,770

La composition théorique du bichlorure exige des augmentations représentées par 0,462, 2,051 et 1,779.

Ce perchlorure est jaune pâle, un peu hygrométrique et notablement plus fusible que le sesquichlorure. Il se transforme en ce dernier en dégageant du chlore, quand on le chauffe convenablement.

Mais si la chaleur est tout juste suffisante pour maintenir fondu le chlorure dans un excès de chlore, une plus grande quantité de gaz est absorbée ; il se forme un liquide de couleur ambrée, qui devient blanc, avec une apparence cristalline, après solidification.

Très-hygrométrique et très-fusible, ce perchlorure blanc jaunit au contact de l'eau, puis se décompose partiellement, lorsqu'on vient à l'y dissoudre sans acidulation préalable. Les augmentations de poids trouvées, tout en correspondant à plus de 2 équivalents de chlore, ne vont pas cependant jusqu'à 3, ce qui tient sans doute à la difficulté soit d'éviter des pertes, soit d'obtenir complète la saturation.

Toutefois, nous sommes porté à croire que le perchlorure blanc est un trichlorure, le même probablement qui se produit dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le trioxyde que nous avons fait connaître.

Mais, comme le précédent, ce perchlorure nous a paru peu stable, puisque la chaleur, en en déterminant la fusion, en provoque presque aussitôt la décomposition. Je laisse aux chimistes spéciaux le soin d'en faire une étude plus complète.

Protoiodure de thallium.

L'iodure de thallium a une couleur jaune, un peu plus

Digitized by Google

pâle que celle de l'iodure de plomb. Quoique très-peu soluble dans l'eau, aussi bien que dans un excès d'iodure alcalin, il peut cependant être obtenu à l'état cristallin.

Monosulfure de thallium.

C'est le plus insoluble des composés du thallium que j'ai étudiés; mais il s'altère au contact de l'air. Lorsque, en effet, on filtre sans précautions une liqueur dans laquelle on vient de le précipiter, elle passe colorée. Une partie de ce composé se transforme en sulfate, lequel, en tombant dans le liquide qui renferme un excès de sulfure alcalin, régénère du sulfure de thallium.

Ce sulfure se transforme encore en sulfate, on pouvait s'y attendre, quand on essaye de le dessécher à 100°. Il augmente de poids d'autant plus qu'il reste plus longtemps dans l'étuve. On peut à la vérité ne pas l'altérer en le desséchant dans l'hydrogène, mais lorsqu'on le sort de ce milieu pour le porter à la balance et constater les progrès ou la fin de la dessiccation, on trouve qu'il augmente encore de poids. Ces difficultés nous ont fait renoncer au dosage direct du thallium par le sulfure.

Convenablement séché, le sulfure de thallium fond difficilement dans des tubes de verre chauffés avec une lampe à esprit-de-vin. La masse refroidie présente une structure cristalline à larges facettes. Elle pèse huit fois autant que l'eau (1).

(1) Comme, dans une étude où tout est nouveau, on ne doit rien omettre de ce qui peut jeter quelque lumière sur le sujet, on me permettra de dire que le thallium et ses composés ne me paraissent pas complétement sans danger sous le rapport des effets toxiques. Après trois mois de recherches les plus soutenues et les plus laborieuses, pendant lesquels je respirai et goûtai beaucoup trop des composés du nouveau métal, je ressentis dans tout le corps des douleurs sourdes, accompagnées d'une lassitude extrême, et j'eus le regret de voir tomber rapidement mes cheveux. Ces effets, que je ne puis attribuer qu'à une sorte d'empoisonnement, disparurent peu à peu avec du repos et les précautions que je pris dans mes travaux ultérieurs.

Digitized by Google

Cyanure de thallium.

Le cyanure de thallium est soluble. On l'obtient sous la forme d'un précipité blanc cristallin, quand on mêle les dissolutions concentrées de cyanure de potassium et d'un sel de protoxyde de thallium.

Carbonate de thallium,

TlO, CO^2.

Nous avons dit qu'au contact de l'air une dissolution de protoxyde se transformait peu à peu en carbonate. On active et on complète cette transformation par un courant de gaz carbonique, que l'on fait passer successivement dans un flacon laveur et dans un tube rempli de bicarbonate de potasse, de façon à le dépouiller à peu près complétement de l'acide chlorhydrique qu'il entraîne toujours. Ensuite on évapore la dissolution à moitié, et on l'abandonne au refroidissement pour cristalliser.

Les cristaux obtenus ont la forme de longues aiguilles prismatiques, aplaties, très-friables, un peu colorées en gris jaunâtre, mais qui sont presque blanches quand on a employé pour dissolvant un mélange d'alcool et d'eau. Les cristaux qui prennent naissance dans ce mélange présentent une forme en apparence différente des premiers; ils ressemblent à de petites lamelles irisées, qui ne sont pour la plupart que des losanges tronqués sur les angles obtus. Séché à 100°, le carbonate de thallium ne contient pas d'eau. Il fond facilement en une masse grise et se décompose partiellement, si l'action de la chaleur n'est pas convenablement ménagée. Sa densité est 7,06 (1). Il est inso-

(1) Nous ferons observer, une fois pour toutes, que les densités des sels de thallium, carbonate, sulfate, nitrate et chlorures, ont été prises sur les sels après leur fusion, et directement avec l'alcool absolu, dans lequel ils sont à peu près complétement insolubles.

Digitized by Google

luble dans l'alcool absolu : sa solubilité dans l'eau est représentée par les nombres suivants :

A 18°,0,	100 grammes d'eau dissolvent	5gr,23	de sel anhydre.
A 62°,0,	»	12,85	»
A 100°,8,	»	22,4 (1)	»

Sulfate de protoxyde de thallium,

TlO, SO^3.

L'acide sulfurique dissout aisément le thallium, surtout avec le concours de la chaleur. Le sulfate produit cristallise en beaux prismes qui ressemblent, à s'y méprendre, à des prismes obliques rhomboïdaux, si l'on s'en rapporte à la nature des modifications, à leur nombre ou à leur disposition. Mais la mesure des angles, que M. Pasteur a bien voulu faire à ma prière, prouve qu'en réalité ces prismes appartiennent au système droit rhomboïdal, de plus que l'angle des pans est très-voisin de l'angle des faces correspondantes du prisme rhomboïdal du sulfate de potasse.

Comme le sulfate de potasse, le sulfate de thallium ne contient pas d'eau de combinaison.

Il décrépite quand on le chauffe, fond à une température voisine du rouge, sans se décomposer visiblement, et se prend par le refroidissement en une masse vitreuse transparente. A cet état, sa densité est 6,77.

Le sulfate est un peu moins soluble dans l'eau que le carbonate : 100 grammes de ce liquide à 101°,2 dissolvent 19gr,15 de sulfate sec et anhydre, 11gr,5 à 62° et 4gr,8 à 18°. La dissolution est neutre aux papiers réactifs.

On prépare le sulfate en décomposant le protochlorure de thallium par l'acide sulfurique, ainsi qu'on le verra au paragraphe de l'extraction du thallium, ou par l'action directe de cet acide sur le métal.

(1) Le carbonate de M. Crookes est insoluble.

Digitized by Google

Alun de thallium.

En s'unissant au sulfate d'alumine, le sulfate de thallium donne naissance à l'alun de thallium, qui cristallise en octaèdres brillants, incolores, dont l'angle, d'après les mesures de M. Pasteur, est rigoureusement égal à celui de l'octaèdre régulier de l'alun de potasse.

Azotate de protoxyde de thallium,

$$TlO, AzO^5.$$

Le nitrate de thallium est le plus soluble des sels que nous avons étudiés. A la température de 18°, 100 parties d'eau dissolvent 9,75 de sel; à 58°, elles en dissolvent 43,7 et 580 parties à 107°. Comme on le voit, la courbe de solubilité augmente très-rapidement avec la température.

En constatant que $22^{gr},074$ de nitrate se dissolvaient à 107° dans $3^{gr},8$ d'eau, nous avions d'abord supposé que cette eau pourrait être de l'eau de combinaison, représentant exactement 5 équivalents. Mais le sel cristallisé et desséché sous le récipient de la machine pneumatique, à la température ordinaire, abandonne cette eau tout aussi complétement que dans une étuve à 100°. La formule du nitrate peut donc être représentée par

$$TlO, AzO^5.$$

Le nitrate est insoluble dans l'alcool absolu. Dans l'eau pure, il cristallise en faisceaux d'aiguilles prismatiques d'un beau blanc mat, et peut fondre en une masse vitreuse tout à fait transparente. Sa densité est 5,8.

On le prépare en attaquant directement le thallium par l'acide azotique ou en décomposant, par cet acide, le carbonate du métal.

Digitized by Google

Phosphate de thallium.

De l'oxyde ou un sel soluble de thallium, versé dans une dissolution d'acide phosphorique ou de phosphate de soude saturée, donnent lieu presque immédiatement à la formation de phosphate de thallium blanc. Mais avec des dissolutions un peu étendues ou acides on n'obtient aucun précipité, et le mélange évaporé abandonne des cristaux de phosphate. Le thallium forme donc un phosphate soluble, comme le carbonate, et, sous ce rapport, se rapproche encore des métaux alcalins.

Équivalent.

La détermination de l'équivalent d'un métal est toujours une opération fort délicate, surtout lorsqu'il s'agit d'un équivalent très-élevé comme celui du thallium. Aussi, pour faire juger du degré de confiance que mérite le nombre vraiment extraordinaire que nous avons obtenu, nous rapporterons sincèrement les résultats tels que nous les avons trouvés.

D'abord, nous avions remarqué qu'en décomposant, par la pile électrique ou par le zinc, du chlorure et du sulfate de thallium, nous obtenions des quantités de métal considérables relativement au poids du sel employé. Ensuite, par des pesées du zinc dissous et du thallium déposé au sein de dissolutions de sulfate légèrement acides, nous avions reconnu que la valeur de l'équivalent devait être peu éloignée de 200 : car toujours il y avait environ six fois autant de zinc disparu que de thallium précipité.

Exemples :

1°	3,915 gr	de zinc dissous pour	23,03 gr	thallium déposé.
2°	4,666	»	27,60	»
3°	8,50	»	50,44	»

Il n'est pas inutile de faire observer que les rapports des

Digitized by Google

premiers nombres aux seconds sont nécessairement un peu trop forts; car, d'une part, on pouvait détacher avec le thallium quelques parcelles de zinc, et, d'autre part, pour enlever ces parcelles, on avait soin de laver le thallium précipité avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, qui dissout toujours un peu de ce métal.

Nous avons essayé alors des déterminations plus précises à l'aide du sulfate et du chlorure de thallium, décomposés par les nitrates de baryte ou d'argent. Les premiers avaient été purifiés par la méthode qui est décrite plus loin et en outre fondus.

	gr	Equiv.
I. 3gr,423 sulfate fondu donnent de sulfate de baryte calciné.	1,623	=197,7
II. 3,641 chlorure fondu donnent de chlorure d'argent séché à 100°.....	2,160	=206,0

En présence de ces résultats peu concordants, je fis redissoudre et cristalliser le sulfate fondu, et je procédai à de nouvelles analyses de ce sel desséché à 200°, et du chlorure fondu ou seulement séché à 150°, en prenant toutes les précautions possibles.

Voici les nombres obtenus :

	gr	Equiv.
I. 3gr,423 sulfate séché à 200° donnent de sulfate de baryte.....	1,578	=204,3
II. 3gr,912 chlorure fondu donnent de chlorure d'argent.....	2,346	=203,8
III. 3 grammes chlorure fondu donnent de chlorure d'argent	1,8015	=203,5
IV. 3gr,912 chlorure séché à 150° donnent de chlorure d'argent.....	2,336	=204,7
Moyenne.....		204,2

La concordance de ces résultats ne me paraît pas pouvoir être fortuite et m'autorise sans doute à fixer l'équivalent du thallium à 204. Parmi tous les corps connus, le bismuth

Digitized by Google

seul a un équivalent plus élevé, 210, d'après les déterminations de M. Dumas.

Je crois devoir ajouter que le sulfate de baryte retient énergiquement du nitrate de thallium, et qu'il importe de prolonger les lavages pour faire disparaître les dernières traces de ce sel. Enfin le protochlorure étant peu soluble, 2 parties environ pour 100 d'eau bouillante, on avait soin d'employer 800 à 900 grammes d'eau pure à chaque opération, de manière à pouvoir précipiter le chlore par l'argent dans une liqueur simplement tiède.

En exposant les propriétés physiques du thallium, nous avons donné pour sa chaleur spécifique, comme moyenne déduite de deux expériences, le nombre 0,0325. La moitié de ce nombre, multipliée par l'équivalent 204, donne 33. Or, les produits des équivalents des métaux purs par leur chaleur spécifique varient, dans les expériences de M. Regnault, entre 36 et 41. Nous pouvons donc conclure, en admettant la loi de Dulong, que pour le thallium comme pour le potassium et le sodium, il faudra dédoubler l'équivalent chimique et écrire Tl^2O pour le protoxyde du premier, comme on doit écrire M^2O pour le protoxyde des derniers. Nous n'avons pas besoin de faire remarquer que ces résultats, en établissant un nouveau rapprochement entre le thallium et les métaux alcalins, viennent confirmer, jusqu'à un certain point, la valeur de l'équivalent que nous avons fait connaître.

État naturel et extraction.

Le thallium ne peut pas être considéré comme très-rare dans la nature. Il existe en effet dans plusieurs espèces de pyrites, composés de soufre et de fer, dont on exploite aujourd'hui des masses considérables, principalement pour la fabrication de l'acide sulfurique. Je citerai notamment les pyrites belges de Theux, de Namur et de Philippeville, celles d'Alais dans le Gard, et certaines pyrites d'Espagne.

Digitized by Google

Je l'ai trouvé dans un échantillon provenant des environs de Nantes et dans des pyrites blanches de Bolivie en Amérique. Je ne l'ai pas rencontré dans les pyrites de Chessy, près de Lyon, non plus que dans une douzaine d'échantillons minéralogiques de diverses parties de l'Europe. Des calkopyrites, des cuivres gris, des galènes, sept ou huit échantillons de soufre de plusieurs provenances, des séléniures du Hartz, des composés naturels de tellure, ne m'en ont présenté aucune trace. M. Crookes l'a signalé dans des soufres de Lipari.

Je dois faire observer d'ailleurs que de résultats négatifs obtenus sur de petits fragments isolés, on ne saurait conclure à l'absence absolue du thallium dans la masse ou les terrains d'où ces fragments ont été tirés.

Ainsi, je n'ai pas trouvé le nouvel élément dans divers échantillons de soufre de Sicile, et pourtant j'en ai reconnu des traces non douteuses dans des cendres provenant de la combustion de grandes quantités de soufre ayant cette origine.

On pourrait, à la rigueur, extraire directement le thallium des pyrites qui le renferment, en les traitant par l'eau régale. Mais il est beaucoup plus simple et moins coûteux de le chercher dans les dépôts des chambres où il s'accumule en quantités relativement considérables pendant la fabrication de l'acide sulfurique. Existant dans la pyrite, probablement en combinaison avec le soufre, il est incomplétement brûlé et entraîné à l'état d'oxyde avec le gaz sulfureux.

Je ne crois pas exagérer en estimant à un cent-millième la quantité du nouveau métal contenue dans les pyrites de la nature de celles qui sont brûlées dans la fabrique de M. Kuhlmann à Loos, et à un demi-centième en moyenne la proportion que renferment les boues de la première chambre; et comme l'on brûle actuellement en vingt-quatre heures, sur différents points de l'Europe plus de 100000

Digitized by Google

kilogrammes de pyrites thallifères, on comprend que cette seule source de production puisse déjà fournir, au bout de peu de temps, des quantités considérables de dépôts riches en thallium à plusieurs millièmes.

Je vais indiquer sommairement la marche que j'ai suivie pour extraire la première fois, sur une assez grande échelle, le thallium de ces dépôts; je ferai connaître ensuite une méthode plus rationnelle et plus simple résultant de l'étude ultérieure que j'ai faite du nouveau métal.

65 kilogrammes de minerai (boues séchées de la première chambre de plomb) ont été chauffés pendant quatre jours consécutifs avec 40 kilogrammes d'acide azotique et 20 d'acide chlorhydrique. La matière, à peu près sèche, a été épuisée en grande partie de ses sels solubles par 180 litres d'eau chaude, lesquels ont abandonné en se refroidissant environ 250 grammes d'un chlorure jaune de thallium impur. Dans la liqueur refroidie, on a fait passer pendant trente-six heures un courant de gaz sulfureux qui a produit un dépôt contenant, avec du sulfate de plomb, la plus grande partie du sélénium et du thallium qu'avait dissous l'eau régale. Ce précipité a été chauffé plusieurs heures avec de l'acide sulfurique concentré, et le tout, étendu de trois ou quatre fois son volume d'eau, a été de nouveau soumis à l'action de l'acide sulfurique. Le plomb s'est déposé à l'état de sulfate; le sélénium a été réduit sous forme de poudre rouge. Enfin, dans la liqueur claire on a versé de l'acide chlorhydrique, et l'on a obtenu un volumineux précipité blanc de chlorure de thallium. Tout le métal que l'on a retiré de cette opération s'est élevé à 300 grammes, soit $\frac{1}{2}$ pour 100 environ du dépôt thallifère sec.

Le mode de préparation précédent n'a plus guère qu'un intérêt historique. Au lieu de traiter les dépôts des chambres de plomb par l'eau régale, il est préférable de suivre la méthode suivante, plus simple et susceptible d'être appliquée en grand.

Digitized by Google

Les dépôts acides qui renferment le thallium à l'état de sulfate sont épongés, en partie neutralisés par la litharge ou plus économiquement par la chaux, puis lavés trois ou quatre fois successivement avec le quintuple environ de leur poids d'eau bouillante (1). Les liqueurs réunies sont évaporées aux neuf dixièmes à peu près.

Si l'on n'opère pas sur de grandes masses, on peut faire l'évaporation, sans neutralisation préalable, dans des vases de grès ou de porcelaine. Dans les deux cas, le liquide refroidi et clair est traité par l'acide chlorhydrique qui précipite la plus grande partie du thallium à l'état de protochlorure. Celui-ci est purifié de la manière suivante.

Après l'avoir bien lavé à l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, qui dissout moins de sel que l'eau pure, on le sèche, puis on le décompose, avec le concours de la chaleur, par le tiers de son poids d'acide sulfurique concentré. La décomposition étant assez difficile, il est nécessaire, pour l'avoir complète, de soutenir le feu jusqu'à ce qu'on obtienne un abondant dégagement de vapeurs d'acide sulfurique. Le sulfate acide fondu résultant est dissous dans vingt-cinq fois autant d'eau et soumis à l'action d'un courant de gaz sulfhydrique qui précipite seulement le plomb, le mercure (2) ou l'argent. On filtre la liqueur, on l'évapore aux trois quarts, et l'on abandonne au refroidissement pour cristalliser.

On peut obtenir immédiatement du thallium impur en le précipitant sur des lames de zinc plongées dans les eaux de lavage concentrées. Mais ce thallium doit être transformé en sulfate acide, redissous, enfin purifié, ainsi que le précédent, par un second traitement tout à fait semblable à celui que nous avons indiqué, savoir : précipitation par l'acide chlorhydrique et lavage du chlorure, décomposition

(1) En grand, on pourra employer le lessivage méthodique de la soude.

(2) Les dépôts d'où j'ai extrait le thallium renfermaient toujours un peu de mercure.

Digitized by Google

par l'acide sulfurique, purification par le gaz sulfhydrique et cristallisation du sulfate. Deux opérations successives de cette nature et deux ou trois cristallisations dans l'eau distillée donnent du sulfate qu'on peut regarder comme parfaitement pur.

On comprend, en effet, que par l'acide chlorhydrique versé dans une dissolution de sulfate, on ne peut précipiter que les chlorures insolubles, c'est-à-dire ceux de thallium, de plomb, de mercure ou d'argent, le lavage enlevant d'ailleurs les sels solubles de tous les autres métaux. Ensuite, par l'action du gaz sulfhydrique sur la dissolution un peu acide, on isole tous les métaux dont les chlorures sont insolubles, ou précisément les seuls métaux, comme le plomb, le mercure et l'argent, dont les chlorures pouvaient accompagner celui de thallium (1).

Le sulfate obtenu à l'état de pureté sert à produire la plupart des autres combinaisons du nouveau métal, soit en préparant d'abord l'oxyde, puis le carbonate, soit en isolant le thallium pour le soumettre à l'action directe des divers agents chimiques.

Quant au métal lui-même, on l'extrait de l'une de ses combinaisons par l'électricité, le zinc, le charbon ou l'hydrogène.

Avec la pile, il suffit de quelques éléments Bunsen pour décomposer aisément le carbonate, le sulfate, le nitrate et même le sesquichlorure. On doit naturellement, selon la nature du composé, faire usage d'électrodes en platine ou en charbon.

Avec le zinc, la réduction est spontanée et des plus faciles. On plonge, dans une dissolution de sulfate ou de nitrate, un peu acide, des baguettes cylindriques de zinc pur. On voit alors le thallium former des gaînes cristalli-

(1) Ce traitement, comme on le voit, n'offre aucune difficulté pratique, et, le minerai thallifère étant donné, le prix de revient du nouveau métal sera relativement peu élevé.

Digitized by Google

sées non adhérentes aux baguettes; il est détaché, lavé pendant quelques heures dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, puis lavé de nouveau dans l'eau pure. Il est enfin épongé sur du papier buvard, en partie séché par compression, et fondu dans un creuset avec du cyanure de potassium ou dans un tube de verre traversé par un courant de gaz hydrogène.

Le zinc peut séparer aussi le thallium de son protochlorure fondu, à la façon dont il réduit le chlorure d'argent.

Le même protochlorure est décomposé vivement par le potassium ou le sodium à une température peu élevée. Le thallium obtenu dans ce cas n'est pas pur; il retient du métal alcalin.

Enfin le charbon et l'hydrogène peuvent réduire, le premier, le carbonate et les oxydes de thallium, le second, les oxydes seulement, tous deux avec le concours de la chaleur. Dans le premier cas, on ne doit faire intervenir que la quantité à peu près théorique de charbon nécessaire, si l'on veut obtenir le métal en gouttelettes capables de se rassembler en une seule masse. Et encore, ces gouttelettes ne se réunissent-elles jamais complétement quand on opère sur de petites quantités de matière.

Dans le deuxième cas, l'hydrogène isole bien à la vérité le métal; mais cette opération n'est ni facile ni complète. D'une part, l'oxyde supérieur, si c'est sur lui que l'on opère, est ramené à l'état de protoxyde; d'autre part, le protoxyde fond, adhère au verre ou à la porcelaine dont il prend la silice, et enfin se volatilise partiellement. La réduction par l'hydrogène est sans doute un moyen excellent pour préparer le thallium chimiquement pur; mais on l'obtient à un état de pureté tout aussi grand à l'aide de la pile électrique. Il suffit d'avoir la précaution de décomposer du sulfate de thallium parfaitement pur et de ne se servir que d'électrodes en platine.

Digitized by Google

RAPPORT

Fait à l'Académie des Sciences sur un Mémoire de M. Lamy, relatif au Thallium.

Commissaires, MM. Pelouze, H. Sainte-Claire Deville, Dumas rapporteur (1).

A l'origine des sociétés humaines, l'art de se procurer le feu à volonté, la culture du blé, l'extraction des premiers métaux étaient considérés comme des bienfaits si grands, que les inventeurs de ces procédés étaient placés au rang des dieux.

Aujourd'hui les métaux, en se multipliant, ont rendu la découverte de chaque nouveau corps simple de cette classe moins étonnante pour le commun des hommes, sans que l'intérêt qu'elle inspire au point de vue de la science en ait été diminué. Loin de là; à mesure que des métaux nouveaux sont signalés, les caractères qui leur appartiennent viennent, par la comparaison, jeter une vive lumière sur la valeur des caractères semblables ou opposés qu'on trouve dans les métaux anciens.

Dès que les travaux hardis et heureux de MM. Bunsen et Kirchhoff eurent mis hors de doute qu'en étudiant les produits naturels par l'analyse spectrale on pouvait y découvrir des traces de métaux que l'analyse ordinaire était impuissante à signaler, le rubidium et le cœsium furent considérés par tous les chimistes comme les deux premiers termes d'une longue suite de nouveaux éléments. Chacun comprit que les résidus de fabrique, où se rencontrent, par l'élimination des produits utiles et connus, de traces insaisissables de ces substances inutiles ou inconnues que la matière première exploitée renferme parfois, offraient aux recherches une mine profitable à exploiter.

(1) Extrait des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 15 décembre 1862.

Digitized by Google

Il est donc assez naturel que M. Crookes, en Angleterre, et M. Lamy, en France, aient soumis à l'analyse spectrale les produits de la combustion de ces pyrites de fer, qui ont pris, depuis peu d'années, pour une part si importante, la place du soufre de Sicile dans la fabrication de l'acide sulfurique, et il est facile de comprendre, quand on l'a vue, que la belle raie verte produite dans le spectre par le corps nouveau qui fait l'objet de ce Rapport ne leur ait échappé ni à l'un ni à l'autre.

Aussi n'est-ce point, à notre avis, ni par la nature du procédé mis en usage pour le reconnaître, ni par le milieu qui l'a fourni, que se recommande le nouveau métal. L'analyse spectrale avait fait ses preuves, et les résidus de fabrique sont depuis longtemps signalés comme mines fécondes à exploiter. Mais le thallium est destiné à faire époque dans l'histoire de la Chimie par l'étonnant contraste qui se manifeste entre ses caractères chimiques et ses propriétés physiques. Il n'y a pas d'exagération à dire qu'au point de vue de la classification généralement acceptée pour les métaux, le thallium offre une réunion de propriétés contradictoires qui autoriserait à l'appeler le métal paradoxal, l'ornithorynque des métaux.

Nous n'arrêterons donc pas l'attention de l'Académie sur l'histoire de sa découverte. Personne ne conteste que M. Crookes ait vu le premier, dès le 30 mars 1861, la raie verte caractéristique du thallium dans les résidus de certains séléniums, qu'il ne l'ait retrouvée dans les produits d'un échantillon de soufre de Lipari et dans ceux d'une pyrite d'Espagne, enfin, qu'il n'ait signalé et nommé le thallium comme un corps simple nouveau.

Personne ne pourrait contester, d'autre part, que M. Lamy, de son côté, ait le premier isolé le thallium et établi par suite qu'il est, non point un métalloïde analogue au sélénium ou au tellure, comme le pensait M. Crookes, qui ne l'avait pas obtenu libre et pur, mais bien un vrai

Digitized by Google

métal. Car M. Lamy annonçait sa découverte dès le 16 mai 1862 à la Société impériale de Londres, et mettait, dès le 10 juin, sous les yeux des membres du Jury de Chimie, à Londres, un beau lingot de thallium, en présence de M. Crookes lui-même. Ce dernier aurait dû, selon l'usage, s'il avait des droits à conserver, conduire sur-le-champ les membres du Jury dans son laboratoire, et leur livrer ses notes et ses produits, au lieu d'écouter, sans faire aucune réserve, la communication de M. Lamy, et de déposer huit jours après, à la Société royale de Londres, une Note indiquant qu'il aurait eu connaissance depuis longtemps de la nature métallique du thallium et des propriétés essentielles de ce nouveau corps simple.

Le point d'histoire qui nous occupe, car en Chimie la découverte de chaque nouveau corps simple a sa légende ou son histoire, est donc réglé par deux dates authentiques : l'une du 30 mars 1861, où M. Crookes annonce l'existence d'un corps nouveau qu'il croit non métallique, caractérisé par une brillante raie verte; l'autre du 16 mai 1862, où M. Lamy fait connaître le nouveau métal en qui se retrouve cette propriété et qui la possède seul.

C'est dans la fabrique d'acide sulfurique de notre savant confrère M. Kuhlmann, parmi les boues des chambres de plomb alimentées par des pyrites belges, que M. Lamy a découvert le thallium, et qu'il a pu le rencontrer en quantités assez considérables et sous une forme qui en rend l'extraction facile; car, à l'aide d'un petit nombre de manipulations, il peut être ramené à l'état de sulfate ou de chlorure, combinaisons d'où le métal lui-même peut être facilement séparé par le zinc qui prend sa place et le précipite en cristaux à la manière du plomb.

L'Académie nous permettra de signaler à son attention l'importance que prennent, dans des cas du genre de celui qui nous occupe, des caractères absolus comme ceux que donne l'analyse spectrale. On va voir qu'il a fallu à

Digitized by Google

M. Lamy, outre ses solides connaissances et sa pénétration naturelle, un guide aussi certain pour n'être pas dérouté dès les premiers pas dans cette étude.

En effet, si la raie verte n'eût pas été là pour constater sans cesse qu'on n'avait point affaire à du plomb ou à un alliage plombeux, que de raisons chimiques pour penser qu'il en était ainsi!

Ce métal, qui se sépare, comme le plomb, de ses dissolutions salines au moyen du zinc, présente l'apparence du plomb. Il en a presque la couleur, se raye comme lui et se coupe de même. Il produit sur le papier une trace analogue à celle du plomb. Il a la même densité que lui et le même point de fusion à peu près. Il possède la même chaleur spécifique. Ses dissolutions précipitent en noir par l'hydrogène sulfuré, en jaune par les iodures, en jaune par les chromates, en blanc par les chlorures, comme celles du plomb.

N'hésitons donc pas à dire que, sans le secours de l'analyse spectrale, ce curieux et important métal eût facilement été méconnu; que, même avec ce secours, il était facile de s'y méprendre, et que M. Lamy a fait preuve d'une grande sagacité, lorsqu'il a rangé sans hésitation un métal qui ressemble au plomb par tant de propriétés essentielles, à côté des métaux alcalins, du potassium et du sodium auxquels il ressemble si peu.

Le thallium, dont nous avons étudié les principales propriétés, est un métal parfait, doué au plus haut degré de l'éclat métallique, soit lorsqu'on en examine une coupure fraîche, soit lorsqu'on le prend en lingots fortement chauffés dans l'hydrogène et refroidis dans ce gaz. Il est moins bleu que le plomb, moins blanc que l'argent, et se rapproche plutôt pour sa teinte de l'étain ou de l'aluminium que de tout autre métal.

A la température de 100°, il se ramollit. De nouveaux arrangements dus à la cristallisation se produisent dans les

Digitized by Google

lingots qu'on maintient pendant quelque temps à cette température; ils se manifestent, comme l'a vu M. Regnault, par l'apparition d'un beau moiré qui se produit quand on les trempe dans l'eau. Celle-ci décape la surface des lingots à la manière des acides.

Chauffé au chalumeau, le thallium présente des phénomènes caractéristiques. Il fond rapidement et s'oxyde en répandant une fumée sans odeur, ou qui rappelle seulement l'odeur du noir de fumée, blanchâtre par moments, mais mêlée de tons rougeâtres ou violets. Il continue à fumer longtemps, même après qu'on a cessé de le chauffer. Quand on laisse refroidir le globule principal, on le retrouve entouré de petites gouttelettes de métal volatilisé.

Dans un tube fermé par un bout, il fond à la flamme de la lampe à alcool, s'oxyde rapidement et fournit un oxyde qui, à chaud, rappelle l'aspect des rubines, et qui, refroidi, se rapproche davantage de certaines litharges : c'est le protoxyde de thallium uni à la silice du verre.

Dans un tube ouvert aux deux bouts et muni d'un renflement, si l'on chauffe un globule du métal à la lampe à alcool, en tenant le tube incliné pour favoriser le passage de l'air, on voit bientôt le métal fondre, s'oxyder en formant la couche brune ordinaire d'oxyde fondu, mais, de plus, en émettant une abondante fumée qui se condense en partie, à peu de distance du renflement, en une poussière amorphe rougeâtre ou violette.

Quand on place un globule de métal dans une coupelle chauffée au rouge, et qu'on plonge celle-ci dans l'oxygène, le métal brûle vivement avec éclat et s'oxyde en donnant naissance à un oxyde fondu qui présente une apparence scoriforme et qui pénètre dans la pâte de la coupelle. C'est du peroxyde de thallium, ou un mélange de protoxyde et de peroxyde.

M. Lamy a reconnu que le thallium peut former deux oxydes : le protoxyde, base analogue à la potasse soluble et

Digitized by Google

fortement alcaline; le peroxyde, qui donne de l'oxygène sous l'influence des acides à chaud, et qui peut se convertir en un chlorure qui, par la chaleur, abandonne une partie de son chlore.

Les chimistes remarqueront que le protoxyde de thallium, qui correspond à la potasse, loin d'avoir comme cet alcali une affinité puissante pour l'eau, perd son eau avec la plus grande facilité par la chaleur ou même à froid dans le vide. Il reste un oxyde anhydre rougeâtre, tandis que l'oxyde hydraté est blanc-jaunâtre. Du reste, l'oxyde s'hydrate ou se déshydrate avec la même facilité.

Les chimistes remarqueront encore que le peroxyde de thallium n'a donné aucun signe de la formation de l'eau oxygénée dans les expériences auxquelles M. Lamy l'a soumis.

Le thallium brûle dans le chlore sec, il se combine à chaud avec le brome et l'iode sans production de lumière, mais avec dégagement de chaleur; il forme trois chlorures dont l'un correspond au sel marin, l'autre au sesquichlorure de fer, le troisième est un bichlorure qui correspond au sublimé corrosif. Le protochlorure est blanc, fusible, peu soluble, et, préparé par la voie humide, se précipite en gros et lourds flocons à la façon du chlorure d'argent. Le thallium peut former encore des chlorures supérieurs au bichlorure, mais leur composition n'est pas définie.

Le protobromure et le protoiodure ont seuls été étudiés Ils ressemblent aux composés correspondants du plomb.

Le cyanure de thallium est soluble. Cependant il se forme un précipité cristallin de ce produit quand on mêle les dissolutions concentrées de cyanure de potassium et d'un sel de thallium.

Le sulfure de thallium, qui s'obtient par précipitation, est brun-noir. Il ressemble au sulfure de plomb. Toutefois il s'oxyde plus aisément à l'air et se convertit en sulfate incolore et soluble.

Digitized by Google

Le thallium est très-lentement attaqué par l'acide chlorhydrique même concentré et bouillant. Il l'est au contraire rapidement par l'acide nitrique et par l'acide sulfurique; ce dernier, concentré et chaud, le dissout avec une rapidité qui contraste avec la lenteur qu'il met à attaquer le plomb.

Relativement à l'action des acides, le thallium offre d'ailleurs une opposition complète de caractères avec l'un des derniers venus de la série des métaux, l'aluminium, ce dernier étant dissous vivement par l'acide chlorhydrique qui n'attaque pas le premier, et résistant à l'acide nitrique qui dissout facilement le thallium.

Le thallium, à l'état de protoxyde, forme avec les acides carbonique, azotique, sulfurique et phosphorique, des sels solubles et cristallisables. Le carbonate est un sel très-caractéristique.

Les sels formés par le protoxyde de thallium avec les acides organiques qui ont été étudiés par M. Kuhlmann fils, sont l'oxalate et le bioxalate, le tartrate, le paratartrate, le malate, le citrate, le formiate, l'acétate et quelques autres moins importants; tous ces sels sont solubles, et quelques-uns, d'après M. de la Provostaye, sont isomorphes avec les sels de potasse correspondants.

Le thallium est donc un métal nouveau bien caractérisé.

Il se distingue de tous les autres corps réputés simples par la belle raie verte qu'il fournit à l'analyse spectrale, et qui correspond au numéro 1442 du spectre type publié dans les *Mémoires de l'Académie de Berlin*, par M. Kirchhoff.

On pourrait conclure de l'examen du spectre solaire que le thallium ne fait pas partie des éléments qu'on a reconnus dans la constitution de l'atmosphère du soleil.

Le thallium fait indubitablement partie de la famille des métaux alcalins, dont le nombre, par les découvertes récentes et par celle de ce corps important, se trouve dou-

Digitized by Google

blé. Au commencement du siècle, on ne connaissait que deux de ces métaux, le potassium et le sodium, auxquels le lithium était venu s'ajouter il y a quarante ans. Depuis trois ans, il a été découvert trois métaux nouveaux de cette famille : le rubidium, le cœsium et le thallium enfin, tous les trois signalés par l'analyse spectrale.

Il est bien permis d'espérer d'après cela que le nombre de ces métaux et celui des métaux en général est destiné à recevoir de l'emploi de ces nouvelles méthodes analytiques une extension considérable et rapide, de nature à encourager toutes les recherches.

Parmi les métaux alcalins, le thallium se place à l'extrémité opposée d'une échelle dont le lithium constitue le premier terme et dont les poids équivalents marquent les divers degrés. Ces poids sont en effet les suivants :

Lithium	7
Sodium	23
Potassium	39
Rubidium	85
Cœsium	123
Thallium	204

Il a été remarqué à ce sujet :

1° Que l'équivalent du sodium est exactement la moyenne des équivalents du potassium et du lithium : $\frac{39+7}{2}=23$;

2° Qu'en ajoutant le double du poids du sodium au poids du potassium, on obtient le poids du rubidium : $46+39=85$;

3° Qu'en ajoutant le double du poids du sodium au double du poids du potassium, on obtient à peu près le poids du cœsium : $46+78=124$;

4° Qu'en ajoutant le double du poids du sodium au quadruple du potassium, on obtient à peu près le poids du thallium : $46+156=202$.

Digitized by Google

Ces considérations sont de nature à appeler l'attention des chimistes, et sans leur attribuer une valeur trop absolue, que les chiffres actuels ne justifieraient pas, elles montrent de nouveau tout l'intérêt qui s'attache à la comparaison attentive des équivalents des corps appartenant aux mêmes familles.

Les métaux alcalins présentent cette particularité que, pour les faire rentrer dans la loi de Dulong et Petit, c'est-à-dire pour obtenir que les chaleurs atomiques de ces corps fussent égales aux chaleurs atomiques des autres métaux, il a été nécessaire de réduire de moitié les poids qui leur étaient attribués. Le thallium n'échappe point à cette règle. Son équivalent serait égal à 204; mais sa chaleur spécifique, déterminée par M. Regnault, dont nous joignons une Note à ce sujet au présent Rapport, étant égale à 0,03355, il faudrait réduire son atome à 102.

De même que la potasse a pour formule atomique K^2O, le protoxyde de thallium aurait pour formule Th^2O.

Le volume atomique de ce métal serait égal à 8,5, et si on ne le compare point aux volumes atomiques du potassium et du sodium, c'est que ceux-ci offrent des anomalies extraordinaires qui n'ont point jusqu'ici appelé suffisamment la méditation des chimistes.

Bornons-nous à remarquer que la série des métaux alcalins actuellement connue présente un corps qui possède un équivalent si léger, qu'il prend place près de l'hydrogène, c'est-à-dire le lithium, et un corps, le thallium, qui offre un équivalent si lourd, qu'il se range à côté du bismuth, métal qui possède le plus pesant des équivalents.

On le voit, le cercle de nos connaissances ne s'étend pas seulement par la découverte de ces corps nouveaux, en raison des faits dont ils enrichissent la science pratique, mais surtout en raison des vues que leur étude révèle, des lois qu'elle fait pressentir, et de cet aspect plus libre et plus général sous lequel elle nous apprend à envisager les pro-

Digitized by Google

priétés des êtres, leurs analogies, leurs différences, leur classification et même leur nature et leur essence.

Par ces motifs, et en prenant en considération les difficultés vaincues par l'auteur, la netteté de ses résultats et leur importance, nous avons l'honneur de proposer à l'Académie de décider que son Mémoire fera partie du *Recueil des Savants étrangers*.

Les conclusions de ce Rapport sont adoptées.

SUR LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DU THALLIUM;

Note de M. REGNAULT,
Mentionnée dans le Rapport de M. Dumas (1).

Voici le résultat des expériences :

	I.	II.
M.....	126gr,06	126gr,06
T.....	99°,81	99°,95
θ'.....	16°,54	16°,83
θ.....	0°,83060	0°,83198
A.....	423,31	423,25
C.....	0,03349	0,03361

Moyenne = 0,03355

Si l'on suppose l'équivalent = 204 = 2550, on trouve pour le produit de cet équivalent par la chaleur spécifique 85,55, dont la moitié est 42,77. Ainsi la formule de l'oxyde de thallium est Th^2O, comme celle des alcalis.

La chaleur spécifique trouvée est un peu trop forte, parce que le thallium à 100° s'oxyde sensiblement à la surface; il se recouvre d'une pellicule jaunâtre qui se détache dans l'eau et rend celle-ci légèrement laiteuse. La réaction

(1) Extrait des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 15 décembre 1862.

Digitized by Google

de l'eau est franchement alcaline. La combinaison de l'oxyde avec l'eau doit dégager un peu de chaleur et augmenter la valeur trouvée pour la capacité calorifique.

Après ce décapage, le thallium présente un moiré métallique très-brillant, mais qui disparaît vite par une oxydation superficielle.

NOTE SUR LES DÉPOTS DES CHAMBRES DE PLOMB DANS LES FABRIQUES D'ACIDE SULFURIQUE;

PAR M. FRÉD. KUHLMANN (1).

Lorsqu'en 1817 Berzélius découvrit le sélénium dans un sédiment de chambres de plomb de la fabrique de Gripsholm alimentée par la combustion de soufre extrait des mines de cuivre de Fahlun, cet illustre chimiste était bien près de la découverte du thallium, et cependant il a fallu un demi-siècle et la révélation d'une nouvelle et merveilleuse méthode analytique pour mettre les chimistes sur la trace du nouveau métal.

Il est à remarquer en effet que, dans le sédiment examiné, Berzélius a constaté l'existence, indépendamment du sélénium mêlé avec beaucoup de soufre qui avait échappé à la combustion, du fer, du cuivre, de l'étain, du zinc, du plomb, du mercure et de l'arsenic, lorsqu'il n'a pu y trouver du tellure en vue de la constatation duquel il avait entrepris ses recherches.

Des indications non douteuses de la présence du thallium ont pu être obtenues par l'examen au spectroscope des pyrites d'un grand nombre de provenances, et cependant, d'après une lettre qui m'a été adressée le 27 décembre dernier par M. Boettger, de Francfort, cet ingénieux chi-

(1) Extrait des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 26 janvier 1863.

Digitized by Google

miste, malgré des recherches minutieuses, n'a pu constater l'existence du métal nouveau dans les dépôts des chambres de plomb de la fabrique de Zwickau, dans laquelle on brûle de la blende, pas plus que dans ceux de la fabrique d'Aussig, en Autriche, où l'on brûle des pyrites de fer. Des résultats également négatifs ont été obtenus par l'examen des dépôts de chambres de plomb des fabriques de Griesheim, près de Francfort, de Nuremberg, et enfin de celle de Hellstaedt, où l'on brûle de la pyrite cuivreuse.

M. Boettger, à qui j'avais envoyé un échantillon de dépôts de mes chambres de plomb qui avaient servi à l'extraction du thallium dans mes usines, m'a témoigné son étonnement de ces nombreux résultats négatifs en m'informant qu'il n'avait trouvé de thallium, et des traces seulement, que dans les dépôts des chambres de plomb d'une fabrique d'acide près d'Aix-la-Chapelle, où l'on brûle à la fois de la blende et des pyrites de fer, et d'une fabrique située près Gosslar, dans le Harz, où l'on prépare l'acide sulfurique au moyen des pyrites de cuivre.

Il m'importe, pour guider les chimistes dans les recherches de la nature de celles entreprises par M. Boettger, de bien préciser les conditions dans lesquelles le thallium s'est trouvé exceptionnellement accumulé dans mes appareils de fabrication.

L'acide sulfurique obtenu par la combustion des pyrites présente un grave inconvénient pour certains emplois, c'est de contenir souvent des quantités très-notables d'arsenic. Au moment de la substitution des pyrites au soufre, j'ai dû m'efforcer d'écarter cette cause d'impureté de l'acide obtenu dans mes établissements, et le moyen auquel je me suis arrêté consiste à faire précéder la série des chambres de plomb où l'acide sulfureux se convertit en acide sulfurique, d'une chambre supplémentaire assez spacieuse où les gaz de la combustion des pyrites, en diminuant de température, laissent déposer, outre les corps solides entraînés

Digitized by Google

mécaniquement, les matières volatiles facilement condensables, et en particulier l'acide arsénieux.

Dans cette chambre il n'y a ni injection de vapeur, ni circulation d'acide sulfurique, de telle sorte qu'après quelques mois d'une combustion d'environ 3000 kilogrammes de pyrites par jour, il se rencontre des masses relativement considérables d'acide arsénieux et de sélénium; qu'on y a trouvé du mercure, et, comme chacun sait, le thallium susceptible d'être obtenu à l'état métallique, en quantité qui s'est élevée jusqu'à $\frac{1}{2}$ pour 100 dans certaines parties de ces dépôts.

Il est probable que si ma méthode de préservation de l'acide sulfurique contre l'impureté était adoptée dans les fabriques de Zwickau, d'Aussig et autres, pour une partie du moins de ces fabriques, la présence du thallium pourrait être constatée dans le produit de la combustion de leurs pyrites, et qu'à Aix-la-Chapelle et à Gosslar on obtiendrait des dépôts avec lesquels M. Boettger pourrait reproduire les résultats qu'il a obtenus en analysant l'échantillon que je lui avais adressé.

Ses résultats, le plus souvent négatifs, s'expliquent par cette circonstance que si le thallium entraîné lors de la combustion des pyrites vient se confondre avec le sulfate de plomb qui couvre le fond des chambres, et si ce dépôt est constamment lavé par l'acide qui se renouvelle, ce métal, au lieu de s'accumuler dans la première chambre, est entraîné en dissolution dans l'acide sulfurique, au fur et à mesure de sa condensation, de telle sorte que les dépôts de sulfate de plomb peuvent ne plus en contenir que des traces tellement faibles, qu'elles deviennent inappréciables, même au spectroscope.

Disons cependant qu'il est des pyrites qui peuvent ne pas contenir de thallium. Celles qui ont donné lieu aux dépôts qui ont servi aux recherches de M. Lamy provenaient des mines d'Oneux, près Spa. C'est un sulfure de

Digitized by Google

fer traversé par des veines de blende et de galène. Cette qualité de pyrites donne des dépôts assez riches en thallium, tandis que les pyrites de Saint-Bel, près Lyon, qui ne contiennent ni sulfure de zinc ni sulfure de plomb, et dont je me sers actuellement, ne donnent que des traces du métal nouveau.

NOTE SUR LES SELS ORGANIQUES DE THALLIUM;

Par M. F. KUHLMANN fils.

Préparation. — Le carbonate de thallium m'a servi à préparer la plupart de ces sels. Ce carbonate s'obtient facilement et dans un grand état de pureté, en versant de l'eau de baryte, jusqu'à cessation de précipité, dans une dissolution peu concentrée de sulfate de thallium, et faisant ensuite passer dans le liquide un courant d'acide carbonique. L'excès d'acide carbonique ayant été chassé par l'ébullition, le liquide filtré ne contient que du carbonate de thallium, qui s'en sépare, par une évaporation lente, à l'état de magnifiques lames plates très-allongées.

Propriétés générales. — Les sels organiques du thallium se rapprochent beaucoup, par leurs propriétés, des sels de potasse et de soude : ils sont incolores, à l'exception du ferrocyanure et du picrate; pour la plupart, ils sont très-solubles dans l'eau et cristallisent facilement. Les cristaux sont le plus souvent anhydres et peu solubles dans l'alcool et l'éther. Quelques sels, tels que l'oxalate et le tartrate, donnent, par la calcination, un résidu d'oxyde et de thallium métallique.

Analyse. — J'ai suivi trois méthodes différentes :

1° Les composés de cyanogène ont été analysés en dosant l'azote, l'hydrogène, et, en outre, le soufre, dans le sulfocyanure.

Digitized by Google

2° Les sels très-solubles, tels que le tartrate neutre, le paratartrate, l'acétate et le formiate, ont été transformés en chlorure de thallium par l'addition d'un excès d'acide chlorhydrique dans leur dissolution concentrée. Le chlorure obtenu a été lavé avec de l'alcool à 0,800 de densité, et séché à 100°.

3° Une troisième méthode analytique à laquelle j'ai eu recours est basée sur l'insolubilité du chloroplatinate de thallium. Le chlorure de platine donne avec les sels de thallium un précipité orange pâle de chloroplatinate de thallium, qui est plus insoluble dans l'eau que celui de potassium et dont la formule est

$$PtCl^2, TlCl.$$

J'ai pesé le sel séché à 100°; par la calcination, il s'en dégage du chlore entraînant avec lui un peu de thallium, et l'on obtient une masse métallique d'un aspect cristallin, qui est un alliage de thallium et de platine.

Comme moyen de vérification des analyses, j'ai souvent dosé le carbone et l'hydrogène; j'ai toujours opéré sur les sels séchés à 100°, et j'ai admis, pour l'équivalent du thallium, le chiffre 204 donné par M. Lamy, dont mes résultats confirment entièrement les vues théoriques.

Oxalates. — L'oxalate neutre est assez soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther; l'évaporation lente de la solution donne des cristaux très-réguliers.

Dans l'analyse, l'acide oxalique a été dosé à l'état d'oxalate de chaux qui se transforme en carbonate par la calcination. Composition : $C^4Tl^2O^8$.

Si l'on fait chauffer une dissolution d'oxalate neutre avec de l'acide oxalique, on obtient un sel un peu moins soluble, cristallisant en lames micacées, et qui s'effleurit facilement par l'action de la chaleur. C'est l'oxalate acide, dont la formule est

$$C^4HTlO^8.$$

Digitized by Google

Tartrates. — Le tartrate neutre est déliquescent et cristallise difficilement; il est peu soluble dans l'eau et l'alcool. Les cristaux sont anhydres : chauffés à 170°, ils se charbonnent; à une plus haute température, ils donnent de l'oxyde jaune et un peu de métal réduit. Il correspond à la formule

$$C^8H^4Tl^2O^{12}.$$

Un excès d'acide tartrique précipite d'une dissolution de tartrate neutre du bitartrate de thallium sous la forme cristalline; ce bitartrate est beaucoup moins soluble que le tartrate neutre. La composition de ce dernier est $C^8H^5TlO^{12}$. Ses cristaux affectent la forme de prismes très-plats.

En chauffant de l'oxyde d'antimoine dans une dissolution de bitartrate de thallium, on obtient une sorte d'émétique de thallium. C'est un sel assez soluble qui cristallise en aiguilles et s'effleurit par la dessiccation.

Paratartrate. — Très-soluble dans l'eau. Il donne des cristaux groupés qui paraissent appartenir au système prismatique. Composition : $C^8H^4Tl^2O^{12}$.

Malate. — Déliquescent, fond au-dessous de 100°; il cristallise lentement.

Citrate. — Très-déliquescent; cristallise difficilement en houppes soyeuses; un peu soluble dans l'alcool. Composition : $C^{12}H^5Tl^3O^{14}$.

Formiate. — Très-soluble dans l'eau; fond au-dessous de 100° sans se décomposer; sa composition correspond à la formule

$$C^2HTlO^4.$$

Il a une grande analogie avec le formiate de potasse.

Acétate. — Déliquescent; cristallise difficilement par une évaporation lente à 100°; conserve toujours une légère odeur d'acide acétique; très-soluble à chaud dans l'alcool, il cristallise, par le refroidissement de cette dissolution, en beaux mamelons soyeux. Composition : $C^4H^3TlO^4$.

Digitized by Google

Valéiranate. — Présente la plus grande analogie avec l'acétate; comme lui, très-soluble dans l'eau et l'alcool : $C^{10}H^9TlO^4$.

Benzoate. — Cristallise en paillettes carrées; n'est pas volatil.

Urate. — Obtenu par double décomposition de l'urate de potasse et du carbonate de thallium. Il est presque complétement insoluble.

Picrate. — Cristallise en lames soyeuses ressemblant aux cristaux de picrate de potasse.

Cyanures. — Le cyanure de thallium peut s'obtenir à l'état de précipité cristallin, en versant peu à peu une dissolution concentrée de cyanure de potassium dans une dissolution saturée de carbonate de thallium, ou en neutralisant l'oxyde de thallium par l'acide cyanhydrique. Il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans un excès de cyanure de potassium.

En versant une dissolution concentrée de ferrocyanure de potassium dans une dissolution saturée de carbonate de thallium, on obtient de petits cristaux jaunes de ferrocyanure de thallium solubles dans un excès de ferrocyanure de potassium.

Le sulfocyanure est obtenu en remplaçant le ferrocyanure de potassium par le sulfocyanure de potassium.

La composition de ce sulfocyanure est $CyTlS^2$; il exerce sur les sels de fer la même réaction que le sulfocyanure de potassium; assez peu soluble, il cristallise facilement en lames brillantes.

Cyanate. — Ce sel peut facilement s'obtenir. Si l'on mélange des dissolutions alcooliques de cyanate de potasse et d'acétate de thallium, il se précipite de petites paillettes brillantes de cyanate de thallium très-soluble dans l'eau et très-peu dans l'alcool : $CyTlO^2$.

Digitized by Google

DU SILICIUM ET DES SILICIURES MÉTALLIQUES;

PAR MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE ET H. CARON.

Un caractère commun à tous les métaux et que présentent déjà les derniers métalloïdes, c'est la propriété de se dissoudre mutuellement et de former ces combinaisons d'un ordre particulier auxquelles on a donné le nom d'*alliages*.

Les alliages se comportent souvent comme de véritables dissolutions des métaux les uns dans les autres, comparables presque en tout aux solutions aqueuses des sels dont on peut obtenir, par des changements de température ou par évaporation, soit des combinaisons hydratées, soit la matière dissoute à l'état anhydre. C'est ainsi que certains alliages de platine, de ruthénium, d'or et d'argent se forment au sein d'une masse fondue où le zinc, l'étain, le plomb servent de dissolvants, qu'ils cristallisent pendant le refroidissement et peuvent être séparés au moyen des agents qui n'attaquent que le métal commun mis en excès. C'est ainsi que le charbon, le bore et le silicium, se dissolvant comme des métaux dans le fer et dans l'aluminium, s'en séparent pendant le refroidissement et peuvent être extraits à l'état cristallisé par l'emploi de réactifs qui agissent sur l'aluminium et le fer sans attaquer le charbon (1), le bore (2) et le silicium (3). C'est le principe de la méthode qui a servi à la préparation de ces deux derniers métalloïdes à l'état adamantin.

Nous avons essayé, en entreprenant ces recherches, à remplacer le métal dissolvant fixe par un métal dont la volatilité nous permît, dans nos réactions, de le chasser par

(1) Voyez *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLII, p. 49.

(2) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIX, p. 415.

(3) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 63.

Digitized by Google

une simple évaporation, comme l'eau d'une dissolution saline.

On sait que le silicium et le bore peuvent cristalliser au sein de l'aluminium. Il n'était pas probable que ce métal fût le seul qui eût la propriété de dissoudre le silicium, et nous avons été assez heureux pour rencontrer cette faculté dans le zinc, matière volatile qui, nous l'espérons, pourra être utilisée dans un grand nombre d'opérations semblables à celle que nous allons décrire et qui nous permet de préparer le silicium pur avec la plus grande facilité. Il est pourtant utile de remarquer que la dissolution d'un métalloïde dans un métal ne permettra pas toujours de l'obtenir à l'état de pureté, à moins que ce métal ne soit volatil. En effet, si un corps comme le silicium est dissous dans deux métaux différents, le fer et l'aluminium, par exemple, on remarquera que les produits de la dissolution de l'alliage seront essentiellement différents. Le siliciure de fer, attaqué par l'acide chlorhydrique, donnera lieu à la formation de l'hydrogène silicié, du protoxyde de silicium et à de la silice. Dans les mêmes circonstances, le siliciure d'aluminium laissera à l'état de liberté le silicium qu'il contient, parce que ce silicium s'est séparé déjà à l'état de cristaux au moment du refroidissement de l'alliage métallique.

Si le fer ou l'aluminium avaient été volatils, il est clair que, la chaleur permettant de les expulser tous les deux sans altérer le silicium, celui-ci aurait été préparé d'une manière nécessaire par la plus simple des opérations chimiques.

Le zinc se comporte vis-à-vis du silicium comme l'aluminium, et, de plus, il est volatil; c'est le principe sur lequel est fondé le mode d'extraction que nous allons décrire. Il faut cependant observer que le zinc seul ne paraît pas réduire facilement les composés silicifères sur lesquels nous allons opérer. Pour qu'il agisse à la manière de l'aluminium, il faut l'associer à un réducteur spécial, le sodium,

Digitized by Google

dont l'énergie chimique est supérieure à celle de l'aluminium, et dès lors le zinc ne sert que de dissolvant.

Cependant il nous restera à faire voir le rôle tout spécial qu'il joue dans cette préparation qu'il est nécessaire de décrire afin d'en comprendre le principe.

On fait rougir un creuset de terre et on y verse un mélange fait avec soin de :

Fluosilicate de potasse bien sec..	15	parties.
Sodium en petits fragments.....	4	»
Zinc distillé et grenaillé.....	20	»

Une réaction très-faible accompagne la séparation du silicium et serait insuffisante à produire la fusion complète des matières mises en présence. Il faut donc continuer à chauffer le creuset au rouge et le maintenir pendant quelque temps à cette température, jusqu'à ce que la scorie soit parfaitement liquide.

Il ne faut pas pousser la chaleur à ce point que le zinc puisse entrer en ébullition; sans cela toute la matière serait projetée au dehors par les vapeurs métalliques.

On laisse refroidir lentement et, lorsque la solidification est complète, on casse le creuset. On y trouve un culot de zinc pénétré dans toute la masse, mais surtout à la partie supérieure, de longues aiguilles de silicium. Ce sont des chapelets d'octaèdres réguliers, souvent cunéiformes, emboîtés les uns dans les autres parallèlement à l'axe qui réunit les sommets de deux angles solides opposés. Dans quelques-uns de ces cristaux nous avons trouvé l'angle de $109^{\circ}28'$.

Pour extraire ces cristaux, il suffira de dissoudre par l'acide chlorhydrique le zinc qui sert de gangue, de les faire bouillir avec de l'acide nitrique, de les laver et de les sécher avec le plus grand soin pour leur faire subir une purification indispensable dont il sera question un peu plus loin.

Digitized by Google

On peut diminuer la quantité d'acide chlorhydrique affectée à cette opération, en faisant fondre à basse température le culot de zinc silicifère et en lui faisant subir une véritable liquation. Le zinc se sépare facilement d'une masse butyreuse qui retient seule les cristaux de silicium, tandis que la partie métallique que l'on coule renferme seulement du zinc à peu près pur. Ce zinc pourra être plus tard employé utilement dans une préparation du même genre.

Pour se rendre compte de la cause sous l'influence de laquelle le silicium cristallise dans le zinc, il faut admettre nécessairement que le silicium s'y dissout à haute température et qu'il s'en sépare à une température plus basse, comme l'alun dissous dans l'eau bouillante se dépose dans la liqueur refroidie. En effet, il reste dans le zinc du silicium encore combiné, comme le prouvera l'analyse des phénomènes que nous allons exposer et qui accompagnent la purification du silicium lui-même; il en résulte que le silicium est soluble dans le zinc fondu. On ne pourrait tenter d'expliquer sa cristallisation qu'en rapprochant le phénomène qui la produit de la formation du fer spéculaire au sein du sel marin fondu, dans l'expérience de Gay-Lussac. Le libre mouvement des molécules du sesquioxyde de fer dans un liquide qui n'exerce aucune action sur elles suffit ici pour leur permettre de s'accoler les unes aux autres d'après une disposition régulière, d'où suit la cristallisation. Mais on comprendra facilement qu'il n'y a rien de commun entre l'expérience de Gay-Lussac et la nôtre. Le sesquioxyde de fer est plus lourd que le sel marin et peut être par conséquent baigné par le liquide au milieu duquel il se forme : le silicium mis à nu par le sodium est au contraire plus léger que le zinc et ne peut avoir de contact avec le métal qu'à la surface du culot qu'il forme au fond du creuset, culot dans lequel il ne pourrait pas même pénétrer à cause de sa densité. Si cette pénétration existe, et elle est

Digitized by Google

manifeste dans nos expériences puisque le silicium se trouve dans presque toutes les parties de la masse du zinc, elle n'a pu avoir lieu qu'à la suite d'une véritable dissolution.

Cette dissolution, effectuée à une température élevée, laisse déposer par le refroidissement une grande partie du silicium qu'elle contient, bien avant la température de solidification du zinc, car on peut refondre celui-ci sans trop le chauffer, et les cristaux de silicium ne disparaissent pas. Nous avons eu donc raison de comparer le phénomène de la cristallisation du silicium dans le zinc au dépôt d'alun qui s'effectue dans une dissolution bouillante saturée de ce sel lorsqu'elle se refroidit, dépôt qui est d'ailleurs tellement complet, que l'eau mère ne retient qu'une petite quantité de sel.

Lorsqu'on attaque le zinc silicifère par l'acide chlorhydrique, il se dégage un peu d'hydrogène silicié que l'on reconnaît à son odeur; il se dépose, en même temps que le silicium, un peu de protoxyde de silicium et peut-être de la silice. Pour purifier le silicium brut, il faut donc le traiter par de l'acide fluorhydrique qui dissout la silice et le protoxyde de silicium, et celui-ci développe même un dégagement d'hydrogène très-abondant. Il provient de la portion du silicium resté dissous dans le zinc et qui ne s'est pas séparé par le refroidissement; il est comparable au charbon contenu dans la fonte blanche et qu'un refroidissement brusque a empêché de se séparer à l'état de graphite. Il résulte de nos expériences que la quantité de silicium combiné avec le zinc ou retenu par lui est extrêmement faible.

Si on chauffe le culot de zinc silicié à une température bien supérieure au point d'ébullition du métal, le silicium reste à l'état de régule fondu et entièrement dépouillé de zinc. La masse, moulée sur les parois du creuset de charbon de cornue dans lequel nous effectuons cette vaporisation, cristallise au moment de sa solidification, de manière à

Digitized by Google

présenter sur toute sa surface des lignes qui se coupent sous des angles en apparence très-voisins de 60° appartenant au triangle équilatéral.

Nous avons également fondu de grandes masses de silicium de plusieurs centaines de grammes, sous une couche de fluosilicate de potasse à la température où la fonte est liquide, et nous l'avons coulé en lingotière sans qu'il se soit oxydé de quantités appréciables de la matière. Celle-ci, moulée en longs cylindres, était brillante à la surface, et ne présentait aucun indice d'altération à l'air.

Nous avons analysé notre silicium en le dissolvant par un mélange d'acide fluorhydrique et nitrique pur, évaporant la liqueur, et y ajoutant de temps en temps un peu d'acide fluorhydrique. Le résidu, presque nul, se composait quelquefois d'un peu de fluosilicate de potasse mélangé mécaniquement au culot de zinc silicié, et que les réactifs n'enlèvent qu'avec la plus grande difficulté.

Ce silicium possède d'ailleurs toutes les propriétés physiques attribuées à ce corps simple préparé par l'aluminium.

Siliciures métalliques.

On peut produire un grand nombre d'alliages de silicium avec les métaux. Ainsi le siliciure de manganèse, et surtout le siliciure de magnésium, ont été étudiés récemment avec un soin particulier par M. Wöhler, et le siliciure de magnésium a permis à MM. Wöhler et Buff de préparer ce gaz singulier et intéressant, auquel ils ont donné le nom d'*hydrogène silicié*.

Le silicium et le fer donnent plusieurs sortes d'alliages ou de combinaisons qu'il est très-important de comparer à la fonte de fer et à l'acier, et que l'un de nous, plus spécialement occupé de ces questions, se chargera d'étudier attentivement.

Nous avons dû principalement examiner des alliages de silicium et de cuivre dont le colonel Treuille de Beaulieu,

Digitized by Google

directeur de l'atelier de précision au Comité d'artillerie, nous a demandé la préparation pour en faire des essais comparatifs avec le bronze ordinaire des canons. Le problème qu'il nous avait posé consistait dans l'invention d'une matière en même temps dure, tenace, présentant quelque malléabilité et non susceptible de liquation. Nous donnons ici le résultat de nos essais.

Quand on prépare le silicium avec du chlorure de silicium et du sodium dans des nacelles de cuivre, la nacelle est souvent recouverte d'une couche métallique blanche et assez dure pour résister à la lime : c'est un siliciure de cuivre que nous avons réussi à obtenir à volonté et par des procédés qu'on réalise très-facilement, même sur une échelle assez considérable.

On obtient un alliage très-dur, cassant et blanc comme le bismuth, contenant 12 pour 100 de silicium en fondant ensemble :

Fluosilicate de potasse.....	3	parties,
Sodium en petits fragments....	1	»
Cuivre en tournure.....	1	»

à une température telle, que le bain métallique se trouve recouvert d'une scorie très-liquide. Le cuivre s'empare d'une grande partie du silicium mis à nu dans cette opération et reste sous la forme d'une matière blanche plus fusible que l'argent, et qui nous a servi de point de départ pour faire d'autres alliages.

L'alliage de cuivre, contenant 4,8 pour 100 de silicium, possède une belle couleur bronze clair : il est moins dur que le fer, plus dur que le bronze dans le rapport de 45 à 39. Il se comporte avec la lime, la scie et au tour exactement comme le fer, tandis que le bronze ordinaire *graisse* les outils. Sa ductilité est parfaite, et les fils qui ont été tirés à l'atelier de précision, où cette matière a été étudiée et soumise à des études comparatives, possèdent une ténacité

Digitized by Google

au moins égale à celle du fer. Ce siliciure est aussi fusible que le bronze des canons.

Les autres siliciures de cuivre deviennent d'autant plus durs que la quantité de silicium augmente, mais ils perdent en même temps de la ductilité. Ils sont caractérisés par ce fait, que le silicium y est distribué d'une manière uniforme dans toute leur masse, si bien qu'ils sont toujours homogènes et incapables de subir aucune liquation. Nous avons présenté à l'Académie (1) deux petites pièces de canon en cette matière, l'une contenant 4,8 pour 100 de silicium, l'autre plus riche en silicium, plus dure, mais un peu cassante. Elles seront un exemple de plus des applications susceptibles d'être données aux corps simples les plus connus, dont la production exige le concours des métaux alcalins et dont le prix dépend uniquement des progrès que fait chaque jour la fabrication du sodium.

Nous dirons, en finissant cet article, qu'on peut rendre la fabrication du siliciure de cuivre un peu plus économique en remplaçant le fluosilicate de potasse par un mélange de sable et de sel marin. Mais la réduction est moins facile : un peu de fluorure de calcium ajouté à ce mélange lui donnerait probablement les propriétés fondantes qui lui manquent.

En effet, quand la scorie est bien liquide, elle peut se décomposer en deux parties : l'une légère et limpide, qu'on rejette; l'autre, pâteuse et noire. En refondant celle-ci avec une partie de cuivre, on obtient encore, mais en chauffant un peu plus que dans l'opération primitive, du siliciure de cuivre blanc à 12 pour 100 de silicium environ.

L'étain se combine au silicium par fusion : mais le silicium s'en sépare en presque totalité pendant le refroidissement de l'alliage, comme il arrive pour le zinc. Aussi

(1) Voyez *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLV, p. 163.

Digitized by Google

l'étain peut-il remplacer le zinc dans la préparation du silicium cristallisé, telle que nous venons de la rapporter. Cette substitution d'un métal à l'autre ne change en rien le mode d'opération. Le silicium obtenu par cette méthode est moins régulièrement cristallisé et se présente en grandes lames ayant beaucoup de ressemblance avec le fer spéculaire, mais plus dures et plus éclatantes. Cependant lorsque le culot d'étain silicifère a été très-fortement chauffé, les cristaux ne sont plus en lames, mais en petits chapelets octaédriques semblables à ceux que fournit le zinc.

Le plomb ne semble pas s'allier au silicium; si bien que, lorsqu'on évapore une solution de silicium dans le zinc du commerce, on trouve au-dessous des culots de silicium des globules de plomb fondu que la chaleur n'a pas volatilisé.

Nos expériences ont été limitées au silicium; mais en faisant varier les corps dissous et les dissolvants métalliques, il est permis de croire qu'on pourra préparer un certain nombre de corps simples à l'état cristallisé par les méthodes que nous venons de décrire.

MÉMOIRE SUR L'APATITE, LA WAGNÉRITE ET QUELQUES ESPÈCES ARTIFICIELLES DE PHOSPHATES MÉTALLIQUES;

PAR MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE ET H. CARON.

La nature a associé partout le fluor et le phosphore, de sorte que, selon la remarque de Berzélius, on ne trouve jamais un fluorure sans phosphate et un phosphate sans fluorure. En outre, il existe certaines substances très-régulièrement définies comme espèces minérales dans lesquelles le fluor et le phosphore sont combinés en proportions atomiques; les types de ces minéraux, comme composition et comme forme cristalline, sont l'apatite et la wagnérite.

L'apatite se rencontre principalement dans les terrains

Digitized by Google

anciens et dans les laves volcaniques : ce dernier gisement fait penser qu'elle a pu se produire par voie ignée. Elle cristallise en prismes hexagonaux réguliers avec les faces d'un isoscéloèdre et possède un éclat particulier qui correspond à des indices de réfraction considérables ($\omega = 1,646$, $\varepsilon = 1,642$ pour les rayons jaunes, d'après Heusser). Le plus grand nombre des apatites contient, ou exclusivement ou d'une manière prépondérante, du fluorure de calcium et du phosphate de chaux ; mais le chlore peut y remplacer le fluor ; on l'a constaté par l'analyse d'un grand nombre de ces minéraux.

Ce fut M. Gustave Rose qui, en 1827 (1), fit voir le premier que le phosphate de chaux n'est pas le seul élément de l'apatite et qu'il est accompagné de fluorure ou de chlorure de calcium.

Il y a peu d'années, les chimistes sont parvenus à reproduire artificiellement l'apatite par des moyens, en apparence différents, mais qui reviennent tous à mettre en présence à une température rouge les éléments constitutifs de ce minéral, c'est-à-dire le phosphate de chaux et le chlorure de calcium.

M. Daubrée (2) a préparé l'apatite en faisant passer du chlorure de phosphore en vapeur sur de la chaux caustique portée au rouge dans un tube de porcelaine. M. Manross (3) et M. Briegleb (4), à la suite de remarquables travaux exécutés dans le laboratoire de M. Wöhler, ont reproduit l'apatite sous des formes très-belles et très-nettes, en s'appuyant sur les doubles décompositions effectuées entre les phosphates alcalins et le chlorure de calcium. M. Forchhammer (5), par la réaction du phosphate de chaux

(1) *Annales de Poggendorff*, t. IX, p. 185.
(2) *Annales des Mines*, 4e série, t. XIX, p. 654.
(3) *Experiments...* Thèse inaugurale ; Göttingen, 1852.
(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCVII, p. 95.
(5) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XC, p. 77.

Digitized by Google

sur le chlorure de sodium, a obtenu de très-beaux échantillons d'apatite.

La wagnérite est un minéral très-rare, et dont on ne possède guère que des échantillons incomplets. Cependant elle a été déterminée par Lévy (1) avec une grande perfection, et tous les détails de sa cristallisation sont bien connus. Il est probable cependant, d'après ce que l'on verra un peu plus loin, que lorsqu'on rencontrera de la wagnérite dans de nouveaux gisements, on lui trouvera encore des faces plus nombreuses que celles qui ont été décrites par Lévy. Sa composition la range à côté de l'apatite, car elle est formée de phosphate de magnésie tribasique associé à du fluorure de magnésium. Nous ne savons pas que la wagnérite ait été reproduite jusqu'ici par aucun auteur.

La wagnérite cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, par conséquent sa forme est incompatible avec celle de l'apatite. Et, en effet, leur composition atomique est essentiellement différente, l'apatite ayant pour formule

$$3\,(PhO^5,\ 3\,CaO)\left\{\begin{matrix}Cl\\Fl\end{matrix}\right\}Ca,$$

et la wagnérite

$$(PhO^5,\ 3\,MgO),\ FlMg.$$

On n'a pas encore trouvé de wagnérite contenant du chlore. La formule ainsi établie résulte des analyses de M. Fuchs, et surtout de M. Rammelsberg (2).

Nous allons étudier successivement la préparation de l'apatite et de la wagnérite et de tous les phosphates fluorés ou chlorés qu'on peut obtenir en substituant successivement à la chaux et à la magnésie les bases qui leur sont analogues, la forme et les propriétés physiques ou chimiques de ces substances, qu'elles se trouvent ou non dans la nature,

(1) *Philosophical Magazine*, 2e série, t. I, p. 133.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIV, p. 251 et 405.

Digitized by Google

et nous en conclurons une règle générale qui semble présider à la distribution du chlore, du fluor, de l'acide phosphorique et des métaux ou oxydes métalliques dans les composés de cette nature. Nous espérons que les rapprochements et les incompatibilités que nous allons établir par ces expériences ne seront pas sans application dans l'histoire naturelle des groupes minéraux dont l'apatite et la wagnérite peuvent être considérées comme les types.

Nous désignerons sous le nom générique d'*apatite* tous les composés définis cristallisant dans le système du prisme hexagonal régulier et avec les formes de l'apatite, ayant pour formule générale

$$3(PhO^5, 3RO)\left\{\begin{matrix}Cl\\Fl\end{matrix}\right\}R.$$

Les apatites connues dans la nature, ou celles que nous avons préparées, sont les suivantes :

APATITES.	COMPOSITION.	NOMS minéralogiques.
De chaux.....	$3(PhO^5, 3CaO)\left\{\begin{matrix}Cl\\Fl\end{matrix}\right\}Ca$	Apatite.
De plomb.....	$3(PhO^5, 3PbO)ClPb$	Pyromorphite.
De baryte.....	$3(PhO^5, 3BaO)ClBa$	Espèce artificielle.
De strontiane.....	$3(PhO^5, 3SrO)(ClSr)$	»
De fer et de manganèse.	$3(PhO^5, 3\left(\begin{matrix}FeO\\MnO\end{matrix}\right)\}(FeMn)(Fl, Cl)$	Eisen-apatit.
De manganèse.....	$3(PhO^5, 3MnO)(Mn)(Fl, Cl)$	Espèce artificielle.

Nous préparons ces matières par un procédé général qui réussit infailliblement, et qui donne toujours de très-beaux échantillons. On fond ensemble, dans un creuset de charbon de cornue (1), un mélange de chlorures ou fluorures métalliques secs, le chlorure, quand il est soluble, devant

(1) *Voir* la description de ces appareils dans un Mémoire publié par l'un de nous dans ces *Annales* (3e série, t. XLVI, p. 182).

Digitized by Google

être de beaucoup prépondérant, en y ajoutant la quantité d'acide phosphorique fondu nécessaire pour obtenir du phosphate métallique, lequel doit être en faible quantité, par rapport au chlorure. Quand celui-ci n'est pas réductible par l'ammoniaque, on peut remplacer l'acide phosphorique par le phosphate d'ammoniaque. Du reste, on peut varier la nature de ces mélanges, suivant l'espèce que l'on veut obtenir. Le vase de charbon peut être remplacé par un vase de porcelaine, quand on n'y introduit pas de fluorure.

Le principe de ces méthodes réside dans cette double circonstance : 1° les apatites sont solubles à chaud dans un excès du chlorure métallique qui peut entrer dans leur composition, et elles cristallisent dans la matière fondue au moment de sa solidification ; 2° quelle que soit la quantité de fluorure métallique qu'on introduit dans le mélange, quand même elle ne serait pas prépondérante, on retrouve toujours le fluorure, soit en totalité, soit en partie, dans le produit recherché.

§ Ier. — Apatites.

1° *Apatite de chaux.*

On prépare l'apatite de chaux en mélangeant dans un creuset de charbon du phosphate de chaux des os, dépouillé de carbonate de chaux par l'acide muriatique dilué, du fluorure de calcium dont la proportion doit être $\frac{1}{12}$ ou $\frac{1}{15}$ du poids du phosphate de chaux, enfin du chlorure de calcium en grand excès. Il est bon de mettre au fond du creuset le chlorure de calcium avec un peu de chlorhydrate d'ammoniaque et par-dessus le reste du mélange. Le creuset de charbon doit être muni de son couvercle, puis introduit dans un creuset de terre, dans lequel on met quelques fragments de charbon de bois. On chauffe jusqu'au rouge vif, et, lorsque tout est refroidi, on retourne le creuset de charbon dans un grand verre plein d'eau qui dissout le chlorure

Digitized by Google

de calcium en excès. Quand les cristaux sont bien rassemblés au fond du vase, on les lave à grande eau et en rejetant tout ce qui reste longtemps en suspension.

L'apatite ainsi produite est en prismes allongés, qui sont terminés par un pointement (à trois faces?) très-peu développé. Ils sont durs, possèdent un grand éclat et ressemblent d'une manière parfaite aux cristaux d'apatite de la Somma. Les angles du prisme hexagonal ont été trouvés parfaitement égaux à 120°, à une ou deux minutes près, tant le miroitement des faces est parfait. Leur densité est égale à 3,14, leur dureté est assez grande. Leur composition est donnée par les nombres suivants :

		Rapports des équivalents.
Acide phosphorique.....	42,5	3
Chaux	49,7	9
Chlorure de calcium.....	5,2	1
Fluorure de calcium.	2,6	
	100,0	

qui correspondent à la formule générale des apatites. Celle-ci donnerait :

$3\,PhO^5$...	42,2
$9\,CaO$.....	50,
$FlCa$.....	7,8
	100,0

Pour les analyser on les a dissous à froid par l'acide nitrique; on a dosé le chlore par l'argent et précipité le petit excès de nitrate d'argent par quelques cristaux d'iode introduits dans la liqueur bouillante. La liqueur saturée par l'ammoniaque et acidulée par l'acide acétique a été dépouillée de chaux par l'oxalate d'ammoniaque, puis évaporée jusqu'à consistance sirupeuse. On a chassé l'acétate, le nitrate et le fluorhydrate d'ammoniaque par une chaleur

Digitized by Google

modérée, et on a redissous le phosphate d'ammoniaque dans l'eau pour en séparer un peu de silice que l'acide fluorique a enlevé aux vases. Le phosphate d'ammoniaque a été évaporé dans un creuset de platine, dans lequel on avait mis une quantité pesée de chaux caustique. Après l'évaporation, on a calciné, et l'excès de poids de la matière sur la chaux ajoutée a donné l'acide phosphorique. L'acide fluorique a été calculé par la perte, et on en a déduit le poids du fluor.

Quand on traite le phosphate de chaux par un excès de chlorure de calcium exempt de fluorure, on n'obtient pas d'apatite pure. Nous parlerons du produit de cette réaction à l'article réservé aux wagnérites.

2° *Apatite de manganèse.*

On mélange, dans un creuset de charbon de cornue, les matériaux suivants :

Fluorure de manganèse.....	2 parties.
Phosphate d'ammoniaque.....	5 »
Chlorure de manganèse en excès.	

On fond et on reprend par l'eau. On obtient des cristaux qui ne sont susceptibles d'aucune mesure. Ce sont des mâcles enchevêtrées de telle façon, que l'on ne peut facilement distinguer de forme régulière.

Cette matière a été analysée par les procédés ordinaires que nous ne détaillons pas, la méthode que nous avons suivie nous paraissant très-défectueuse, quoique en reprenant à part chacune des matières dosées nous ayons pu remédier à ses inconvénients et obtenir une certaine sécurité en publiant les nombres suivants (1) :

(1) L'un de nous publiera un peu plus tard des procédés qui semblent préférables.

Digitized by Google

		Rapport des équivalents.
Acide phosphorique.....	35,4	3
Protoxyde de manganèse....	52,0	9
Manganèse.....	5,3	1
Chlore.....	6,2	1
Fluor p. d.....	1,1	
	100,0	

Le calcul donne

$3PhO^5$.....	35,7
9MnO.....	53,6
Mn.....	4,7
Cl.....	6
	100,0

3° *Eisen-apatit.*

On trouve dans la nature une matière cristallisée dont on n'a pas encore pu déterminer la forme et qui paraît isomorphe avec l'apatite de chaux. C'est un fluophosphate de fer et de manganèse que nous avons reproduit avec tous les caractères extérieurs et la composition du produit naturel, mais seulement sous forme de lamelles transparentes ou rougeâtres, indéterminables.

Nous avons mélangé

Protochlorure de fer.....	2
Phosphate de protoxyde de fer (1).....	8
Chlorure de manganèse en excès.	

que nous avons fondus dans un creuset de charbon de cornue. Le produit cristallisé séparé par lavage avait la composition suivante :

(1) Préparé avec 13 parties de sulfate de fer desséché, 36 parties de phosphate de soude ordinaire fondus avec du sel marin en excès.

Digitized by Google

	Observé		Calculé.
Acide phosphorique.....	36,4	PhO^5....	36,9
Protoxyde de fer.....	9,2	$9MnO$...	55,2
Protoxyde de manganèse.	45,2		
Manganèse.....	5,3	Mn.....	4,7
Fluor p. d.....	3,9	Fl.....	3,2
	100,0		100,0

Comme on voit, ces nombres et ces propriétés physiques nous permettent de conclure à l'identité de ce produit avec la substance à laquelle on a donné le nom d'*eisen-apatit*.

4° *Pyromorphite.*

La pyromorphite a été déjà plusieurs fois reproduite. Nous donnons seulement le procédé de préparation qui nous a le mieux réussi.

On mélange dans un creuset de porcelaine :

Phosphate de plomb....	12,2
Chlorure de plomb.....	1,4
Sel marin en excès.	

Il faut chauffer seulement au point où le sel marin est complétement liquide. On obtient alors au milieu de la masse lavée des cristaux très-brillants de pyromorphite sur lesquels nous avons mesuré six angles de 120°. Les faces sont très-réfléchissantes, quoique très-petites, de sorte que ces mesures sont exactes à 3 ou 4 minutes près.

5° *Apatite de baryte.*

En fondant du phosphate de baryte avec un excès de chlorure de baryum dans un creuset de terre, et reprenant par l'eau, on obtient de petits cristaux prismatiques d'un éclat extraordinaire. C'est un chlorophosphate hexagonal dont les angles sur les faces verticales sont exactement de 120°. Le pointement est rhomboédrique.

Digitized by Google

Sa forme le rapproche donc de l'apatite de chaux; en outre, sa composition est la même; car en faisant chauffer les cristaux avec du nitrate d'argent faiblement acide, on obtient du phosphate d'argent jaune. C'est, en effet, un phosphate tribasique de baryte. Un simple dosage du chlore effectué sur les cristaux dissous dans l'acide nitrique suffira donc pour établir sa composition.

	Observé.		Calculé.
Chlorure de baryum.	10,5	Cl Ba.....	10,4
Phosphate de baryte.	89,5	3 (Ph O^5 3 Ba O).	89,6
	100,0		100,0

6° *Apatite de strontiane.*

Le procédé de préparation est le même que pour l'apatite de baryte. On peut aussi obtenir ce corps en mélangeant du phosphate d'ammoniaque avec le chlorure de strontium et chauffant au rouge vif dans un creuset de porcelaine. On dissout ensuite dans l'eau. La matière insoluble est en longs prismes de même forme que l'apatite de baryte, dont l'angle est de 120° pour les faces verticales. Son éclat est encore plus grand. Analysé par le procédé qui vient d'être décrit, on trouve pour sa composition :

	Observé.		Calculé.
Chlorure de strontium..	89,5	Cl Sr.	10,5
Phosphate de strontiane.	10,5	3 (Ph O^5 3 Sr O).	89,5
	100,0		100,0

§ II. — Wagnérite,

1° *Wagnérite magnésienne.*

Wagnérite fluorée. — On ne trouve dans la nature que le fluophosphate de magnésie qui donne son nom au genre de sels que nous décrivons en ce moment. C'est donc l'es-

Digitized by Google

pèce à base de fluor que nous avons essayé de produire en premier lieu. Voici comment il faut opérer :

On prépare d'abord du fluorure de magnésium en saturant presque exactement de l'acide fluorhydrique par du carbonate de magnésie, filtrant et lavant la matière insoluble qu'on calcine ensuite jusqu'au rouge. On mélange ensuite 132 parties de phosphate d'ammoniaque ordinaire avec un grand excès de chlorure de magnésium, et on y ajoute 60 parties de fluorure de magnésium. Le tout est chauffé dans un creuset de charbon de cornue muni de son couvercle et enfermé dans un creuset de terre avec quelques fragments de charbon de bois et calciné au rouge. Après le refroidissement, on traite par l'eau, qui enlève par dissolution ou qui entraîne mécaniquement le chlorure de magnésium et quelquefois un peu de fluorure, et laisse de très-beaux et très-volumineux cristaux de wagnérite.

L'analyse qualitative n'y décèle que du fluor, du magnésium et du phosphate de magnésie tribasique.

Sa densité est 3,12.

Sa forme est un prisme rhomboïdal oblique, dont la forme primitive est identique à la forme de la wagnérite naturelle. Seulement on y trouve quelques faces de moins dans la zone des faces verticales et une face de plus dans la zone des faces perpendiculaires au plan de symétrie, la face $\bar{1}01$ (o^1 de Lévy).

Les formes de la wagnérite artificielle sont (1) :

$P = (001)$,	$o^1 = (\bar{1}01)$,	$c^{\frac{1}{2}} = (021)$	pour le pointement.
$h^1 = (100)$,	$g^3 = (120)$,	$M = (110)$	pour les faces du prisme.

Nous donnerons la comparaison entre les angles des normales aux faces trouvés dans la wagnérite artificielle

(1) Miller, *Traité de Minéralogie*, p. 489.

Digitized by Google

et les angles donnés par Miller dans son *Traité de Minéralogie* :

	Wagnérite artificielle.	Wagnérite naturelle.
$P : e^{\frac{1}{2}}$ ...	55°.18′	55°. 3′
$e^{\frac{1}{2}} : e^{\frac{1}{2}}$ ...	69.24	69.54 sur g^1
M : M ...	84.13	84.35 (en avant)
$g^3 : g^3$ ...	58.00	57.35 (de côté)
$P : g^3$ ...	81.10	»
$P : h^1$ ...	71.58 (en avant)	71.53
$e^{\frac{1}{2}} : g^3$ ...	50.53 (en arrière)	»
$o^1 : g^3$ ...	67 57 (en avant)	»
$e^{\frac{1}{2}} : g^3$ ...	35.55 (en avant)	»
$o^1 : g^3$ ...	112.00 (en arrière)	»
$P : o^1$ ...	31.55	30.59 } calculé
$h^1 : o^1$ ...	40. 3	40.54 } d'après Miller.

On voit que sous le rapport des formes existantes ou possibles, les cristaux artificiels peuvent être considérés comme identiques aux cristaux naturels.

La wagnérite est très-dure, à peu près comme l'apatite. Elle n'a pas d'éclat.

Pour l'analyser, on l'a dissoute dans un excès d'acide sulfurique concentré ; on a chauffé pour chasser le fluor, et on a repris par l'eau. La liqueur traitée par l'ammoniaque a donné un précipité cristallisé de phosphate ammoniaco-magnésien qu'on a pesé. Puis on a évaporé la liqueur en y versant une certaine quantité d'eau régale pour détruire l'ammoniaque. La matière sirupeuse, contenant seulement du sulfate de magnésie et de l'acide sulfurique, a été évaporée dans un creuset de platine ; le résidu a été rougi et pesé. Avec le poids de ce sulfate de magnésie, on a calculé la magnésie. On a ainsi tous les éléments

Digitized by Google

pour déterminer l'acide phosphorique, la magnésie et l'acide fluorique par différence. De l'acide fluorique on a conclu le fluor et par suite le magnésium.

	Observé.		Calculé.
Acide phosphorique...	43,7	PhO^5....	43,8
Magnésie.....	36,8	3MgO...	37,0
Magnésium.....	7,3	Mg.....	7,4
Fluor.....	12,2	Fl.....	11,8
	100,0		100,0

Wagnérite chlorée. — On peut obtenir cette variété en chauffant au rouge un mélange de phosphate d'ammoniaque et de chlorure de magnésium en grand excès. On obtient après le lavage de la matière de gros cristaux très-peu réfléchissants, qui présentent des faces verticales que l'on retrouve sur la wagnérite naturelle :

		Wagnérite.
$g^3 h^1$.....	103°	103°.30′
h^1 M.....	42	42.18

Ces deux matières ont donc probablement la même forme primitive.

Pour l'analyser, on la dissout dans de l'acide nitrique faible; on précipite le chlore par le nitrate d'argent, le nitrate d'argent en excès par quelques cristaux d'iode à l'ébullition, le phosphate de magnésie par l'ammoniaque; puis en évaporant à sec et calcinant, on trouve l'excès de magnésie. On obtient ainsi :

	Observé.		Calculé.
Acide phosphorique...	40,4	PhO^5....	39,6
Magnésie.....	33,3	3MgO...	33,5
Magnésium.....	7,0	Mg.....	7,0
Chlore.....	19,7	Cl.....	19,9
	100,4		100,0

Digitized by Google

Quand on chauffe fortement le mélange qui donne cette variété, le chlorure de magnésium distille, et il reste un phosphate pseudomorphe, opaque, qui a conservé la forme extérieure du chlorophosphate, mais qui n'en a plus la composition, comme le prouve l'analyse suivante :

Phosphate de magnésie.....	92,7
Chlorure de magnésium.....	6,7
	99,4

En même temps, il se vaporise une certaine quantité de chlorophosphate de magnésie, qui vient se condenser sur le couvercle du creuset de charbon dans lequel on fait l'expérience.

Wagnérite complexe fluorée et chlorée à base de chaux et de magnésie.

Cette matière se prépare très-facilement en fondant ensemble :

Phosphate de magnésie.....	10
Fluorure de calcium.....	1
Chlorure de calcium en excès.	

La matière cristallisée que l'on sépare de la masse fondue ne paraît pas homogène.

On la dissout dans l'acide nitrique faible, on précipite le chlore par le nitrate d'argent, on chasse l'excès du réactif par quelques cristaux d'iode, on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque dans la liqueur saturée à peu de chose près par l'ammoniaque et additionnée d'acétate d'ammoniaque. L'oxalate de chaux séparé, on sursature par l'ammoniaque, qui précipite du phosphate ammoniaco-magnésien ; on évapore la liqueur filtrée, on chasse la presque totalité des sels ammoniacaux par la chaleur, ce qui débarrasse de l'acide fluorhydrique, et on calcine le résidu après y avoir introduit une certaine quantité de chaux caustique pesée à l'avance. L'excès du poids du ré-

Digitized by Google

sidu sur le poids de cette chaux donne l'acide phosphorique. L'acide fluorique se prend par différence. On a trouvé ainsi :

		Rapport des équivalents.
Chlorure de calcium.....	11,6	3,3
Fluorure de calcium.....	6,1	
Phosphate de magnésie.....	46,5	5,8
Phosphate de chaux.....	35,7	
	100,0	

D'après cette analyse, il paraît qu'on a opéré sur un mélange d'apatite et d'une wagnérite de chaux et de magnésie.

Cette wagnérite peut être examinée séparément au moyen d'un triage à la pince qui permet d'en isoler les plus beaux cristaux. Nous y avons trouvé les faces suivantes avec leurs inclinaisons vraies :

		Wagnérite.
M : M avant...	94°.40′	95°.25′
$g^3 g^3$ côté.....	122.30	122.25
$g^3 h^1$.....	118.45	118.48

M. Des Cloizeaux, à qui nous avons remis ces petits cristaux, y a trouvé en outre, dans la zone perpendiculaire à celle-ci, les faces :

		Calculé d'après la wagnérite.
$o^2 : a^{\frac{7}{8}}$ sur p...	112°.30′	111°.43′
$o^2 : h^1$ sur p...	53.35	53.28
$a^{\frac{7}{8}} : h^1$ adj....	121.30	121.45
$a^{\frac{7}{8}}$: M adj....	112.30	112.54
o^2 : M.....	»	116. 8

qui n'existent pas dans la wagnérite naturelle, mais qui se dérivent de la forme primitive par des lois simples. Vrai-

Digitized by Google

semblablement cette modification dans la forme est due à la présence de la chaux dans la matière.

En outre le développement des faces se fait suivant une loi toute différente dans cette variété complexe et dans la wagnérite de la nature, ou dans celle que nous avons préparée artificiellement. Car le cristal est allongé parallèlement aux faces $a^{\frac{7}{8}}$ et o^2, et les faces du prisme M, g^3, h^1 forment une simple bordure de peu de largeur autour des premières faces et perpendiculairement au plan de symétrie.

Dans les cristaux que nous avons examinés sur la wagnérite artificielle à base de magnésie, nous avons remarqué que la base P manquait toujours à une des extrémités du cristal, ce qui constituerait une hémiédrie ou hémimorphie, si ce caractère était constamment observé. M. Des Cloizeaux trouve également sur l'échantillon qu'il a examiné que la face $a^{\frac{7}{8}}$ n'a pas de parallèle. On sait que l'apatite est aussi hémiédrique.

2° *Wagnérite de chaux.*

Pour obtenir la wagnérite de chaux, il suffit de fondre ensemble, dans un creuset de porcelaine, du phosphate de chaux des os lavé à l'acide chlorhydrique faible et un excès de chlorure de calcium. On obtient par le lavage du produit de petits cristaux ternes mais très-régulièrement formés. Ils ressemblent à s'y méprendre à du sel marin. On pourrait même se tromper sur leur forme, si l'on ne mesurait que les faces qui, dans deux zones distinctes, sont inclinées les unes sur les autres de 90° exactement. Mais en observant la troizième zone, on tombe sur des angles très-voisins de ceux de la wagnérite et que nous avons déjà donnés. En définitive on a les faces suivantes :

		Wagnérite.
M : M.....	96°.40′	95°.25′
Mh^1.....	138.25	137.42

Digitized by Google

Ainsi l'on a deux zones composées chacune de quatre faces faisant entre elles des angles de 90° et la zone dont nous venons de donner les angles. Le cristal est donc un prisme rhomboïdal droit, dont la base a pour angles plans précisément les angles dièdres des faces latérales de la wagnérite. C'est une demi-isomorphie très-curieuse à constater en même temps que l'analogie de composition; car cette wagnérite de chaux a la même formule que la wagnérite de magnésie, comme le prouvent les analyses suivantes :

	Observé. I.	Observé. II.		Calculé.
Acide phosphorique.	34,2	»	PhO^5...	33,9
Chaux.....	40,5	»	3CaO...	39,9
Calcium.....	9,2	»	Ca. . ..	9,4
Chlore.....	16,3	16,4	Cl.....	16,8
	100,2			100,0

La densité de la wagnérite de chaux est de 3,05.

3° *Wagnérite de manganèse.*

Ce corps s'obtient facilement en mélangeant du phosphate d'ammoniaque avec un excès de chlorure de manganèse dans un creuset de porcelaine. On chauffe jusqu'au rouge vif. C'est une matière cristallisée, dont la forme est indéterminable à cause de l'enchevêtrement des cristaux, qui la font ressembler beaucoup sous ce rapport à l'apatite de manganèse et à l'eisen-apatit. Elle a pour composition

	Observé.		Calculé.
Phosphate de prot. de manganèse.	74,6	PhO^5 3MgO.	73,8
Chlorure de manganèse.....	26,2	ClMn.....	26,2
	100,8		100,0

C'est d'ailleurs un très-beau produit de laboratoire.

Digitized by Google

4° *Wagnérite de fer et de manganèse.*

Il en est de même de cette espèce qui se prépare comme la première, en substituant le protochlorure de fer à une portion du protochlorure de manganèse, et l'acide phosphorique fondu au phosphate d'ammoniaque. Sa composition est donnée par l'analyse suivante où l'acide phosphorique a été dosé par différence.

	Observé.		Calculé.
Phosphate de prot. de manganèse.	59,6		
Phosphate de protoxyde de fer...	13,5	$PhO^5 3MnO$	73,2
Chlorure de manganèse.....	26,9	$ClMn$.....	26,8
	100,0		100,0

RÉSUMÉ ET CONCLUSION.

Les apatites ou chlorofluophosphates métalliques rhomboédriques ne peuvent être formés indifféremment pour certaines bases par le fluor et par le chlore. Ainsi il faut nécessairement du fluor pour constituer l'apatite de manganèse et l'apatite de fer. Quant à l'apatite de magnésie, elle semble ne pas exister.

Les wagnérites ou chlorofluophosphates métalliques clino-rhombiques de baryte, de strontiane et de plomb, semblent impossibles à préparer, même lorsqu'on essaye de les former avec du chlore, qui paraît plus apte que le fluor à déterminer la production des wagnérites en général.

Quant à la chaux, elle se place entre tous ces corps comme intermédiaire, avec cette singulière propriété de donner une wagnérite dont la composition est la même que la wagnérite magnésienne, mais qui en diffère essentiellement par la forme cristalline.

Si donc l'on ne considère que les chlorophosphates, on peut faire entre eux un rapprochement assez curieux. Les chlorophosphates obtenus se rangent ainsi :

Digitized by Google

Apatites.	Wagnérites.
$3(PhO^{5}3RO), RCl.$	$PhO^{5}3RO, RCl.$
Chaux.	Chaux
Baryte.	Magnésie.
Strontiane.	Manganèse.
Plomb.	Fer.

On remarque que les apatites ont pour base les oxydes métalliques qui, en se combinant à l'acide carbonique, donnent des carbonates rhombiques de même forme que l'aragonite. Les wagnérites au contraire sont exclusivement composées avec les oxydes métalliques qui, en se combinant avec l'acide carbonique, donnent des carbonates rhomboédriques ou spathiques de même forme que le spath calcaire. Pour compléter ce singulier rapprochement, on observera que le carbonate de chaux est dimorphe, pouvant cristalliser soit en prismes rhombiques (aragonite), soit en rhomboèdres (spath calcaire). La chaux sert donc encore ici d'intermédiaire ou de pivot, comme l'a dit M. Ch. Sainte-Claire Deville (1), entre les deux groupes d'oxydes métalliques ainsi déterminés.

En outre tous les efforts que nous avons faits pour obtenir au moyen du chlorure, avec les oxydes purement *aragonitiques*, des wagnérites, et avec des oxydes spathiques des apatites chlorées, ont été infructueux, de sorte que les deux divisions des carbonates métalliques se retrouvent dans les chlorophosphates. Seulement, ici, non-seulement on trouve des formes cristallines incompatibles, mais encore des compositions chimiques différentes.

En effet, les wagnérites que nous avons obtenues ont trois formes distinctes, correspondant à des compositions isomorphiquement identiques et matériellement différentes:

1° Wagnérite fluo-magnésienne;

2° Wagnérite chlorée et fluorée, avec chaux et magnésie;

3° Wagnérite chlorée et calcaire.

(1) Voir *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXVIII, p. 401.

Digitized by Google

La première, identique avec la wagnérite naturelle, présente trois zones, que nous désignerons par V, H, I, dont les axes sont, l'un vertical, les autres horizontal et incliné.

Wagnérite fluo-magnésienne.

Les faces de V sont. $h^1\ g^3\ M$
H..... P o^1
I..... P $e^{\frac{1}{2}}$
} $PhO^5\,3\,MgO$, $FlMg$.

La seconde présente les zones suivantes :

Wagnérite de chaux et de magnésie chlorée et fluorée.

V.... $h^1\ g^3\ M$
H.... $o^2\ a^{\frac{2}{5}}$
} $PhO^5\,3\left\{\begin{matrix}MgO\\CaO\end{matrix}\right\}$, $\left\{\begin{matrix}Cl\\Fl\end{matrix}\right\}$ Ca.
I..... n'existe pas.

Les faces o^2 et $a^{\frac{2}{5}}$ n'ont pas été observées dans la wagnérite naturelle.

La troisième espèce présente les zones suivantes :

Wagnérite calcaire et chlorée.

V.... $h^1\ M$
H.... faces de 90°
I..... faces de 90°
} $PhO^5\,3\,CaO$, $CaCl$.

Elle est incompatible quant à sa forme primitive avec la wagnérite naturelle, mais elle a une zone commune, la zone V.

Il y a donc là une demi-isomorphie accusée par cette zone V, qui indique en même temps les analogies de composition et l'influence de la prédominance d'éléments isomorphes, mais différents. Le chlore et le fluor d'une part, la chaux et la magnésie de l'autre, ne peuvent donc se remplacer d'une manière exclusive ou partielle, sans troubler la forme cristalline d'une manière absolue ou incomplète.

Digitized by Google

L'introduction de la chaux dans la wagnérite magnésienne y fait développer des faces dont la dérivation est très-simple, et les enchaîne légitimement à la forme primitive de celle-ci.

Le remplacement du fluor par le chlore change la forme primitive; mais l'isomorphie se trahit encore par une zone commune.

Quelque chose de pareil s'observe dans les produits naturels, car on a pour les minéraux suivants, qui ont presque tous une zone commune, des relations de forme et de composition tout à fait semblables.

Enstatite $Mg\,Si^2$	Rhombique. Prisme de 93 et 87°.
Pyroxène $(Mg\,Ca)\,Si^2$	Clinorhombique. Prisme de 87° 5′.
Wollastonite $Ca\,Si^2$	Clinorhombique. Prisme de 95° 35′, incompatible avec celui du pyroxène.
Rhodonite $(Mn\,Ca)\,Si^2$	Triclinique avec un prisme de 87° 6′.
Anthophyllite $(Mg\,Fe)^4\,Si^3$	Rhombique. Prisme de 125°.
Amphibole $(Mg\,Ca\,Fe)^4\,Si^3$	Clinorhombique. Prisme de 124° 30′.
Zoïsite Ca, Al^2, Si^3	Rhombique.
Épidote $Ca\,(Al, Fe)^2\,Si^3$	Clinorhombique.

Cette remarque importante est due à M. Des Cloizeaux, qui doit bientôt publier le détail des observations qu'il a faites sur ce sujet (1).

Le gisement de l'apatite dans les filons a fait penser à M. Daubrée que cette substance a pu y être amenée sous forme de produits volatils (2), et en particulier par la réaction du chlorure de phosphore sur la chaux, réaction qui

(1) *Comptes rendus*, séance du 22 avril 1861.

(2) Voir *Annales des Mines*, 4e série, t. XIX, p. 654.

Digitized by Google

détermine, en effet, la production de l'apatite, puisqu'elle met en présence du chlorure de calcium et du phosphate de chaux. Nous croyons cette hypothèse beaucoup trop gratuite pour être admissible comme explication de phénomènes géologiques. Car les corps qui ne peuvent exister en présence de l'eau, comme le chlorure de phosphore, ne se rencontrent jamais dans la nature et ne s'y sont sans doute jamais produits : ils n'y auraient au surplus qu'une existence éphémère, en supposant que les corps simples qu'il est nécessaire de mettre en présence pour provoquer leur formation aient pu s'y trouver en contact immédiat. D'ailleurs il faudrait admettre aussi la présence du fluorure de phosphore, matière inconnue dont l'existence est peut-être incompatible avec les propriétés du fluor également inconnu.

Enfin, en faisant passer du chlorure de phosphore sur de la chaux, on ne produit pas seulement de l'apatite, mais encore une matière très-complexe dans laquelle l'apatite ne domine pas toujours. Il nous a fallu examiner avec un grand soin les produits bien lavés de la réaction indiquée par M. Daubrée, pour y reconnaître la présence de l'apatite. Nos analyses nous ont donné, pour la proportion de chlore, sur 100 parties, les résultats suivants, obtenus dans trois expériences consécutives :

	Observé.			Calculé.
	I.	II.	III.	
Chlore.....	9	9,3	11,5	6,8

ce qui indique un mélange de deux corps, dont l'un est l'apatite chlorée que nous avons déterminée seulement par la mesure de ses cristaux choisis à la pince et qui ont des incidences exactement égales à 120°, dont l'autre est la wagnérite à base de chaux dont nous avons parlé quelques pages plus haut. En se fondant sur les nombres que nous venons de rapporter, on voit que le résultat de la réaction du chlorure de phosphore sur la chaux est très-variable

Digitized by Google

et qu'il fournit ces matières, mélangées dans les proportions suivantes :

	I.	II.	III.
Apatite chlorée $3(PhO^5\,3CaO)\,ClCa$.....	78,0	75,2	53,1
Wagnérite de chaux $(PhO^5\,3CaO)\,ClCa$..	22,0	24,8	46,9
	100,0	100,0	100,0

Il est bien évident que si dans la nature ce produit complexe se fût formé, on en retrouverait aujourd'hui à la fois les deux éléments. Or l'un est très-commun, c'est l'apatite; et l'autre complétement inconnu, c'est la wagnérite de chaux.

On ne peut donc pas, selon nous, faire intervenir le chlorure et surtout le fluorure de phosphore dans l'explication des phénomènes géologiques qui ont déterminé la production de l'apatite.

Peut-être pourrait-on avoir recours à l'action si nette que l'acide chlorhydrique (ou fluorhydrique) exerce sur un mélange de fluorure de calcium et de phosphate de chaux, pour expliquer la formation de l'apatite, principalement dans les terrains volcaniques, en tenant compte surtout de la volatilité que ce minéral nous a manifestement présentée dans toutes nos expériences.

Enfin les partisans des doctrines neptuniennes aimeront mieux s'appuyer sur les expériences de M. Debray, publiées dans ce recueil (voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXI, p. 419), pour expliquer la production de l'apatite dans les filons, en les supposant remplis par les dépôts d'eaux minérales contenant en dissolution à haute température et sous forte pression tous les éléments que l'analyse chimique y a constatés.

Digitized by Google

NOUVELLE MÉTHODE POUR RECONNAITRE ET DOSER L'OZONE (OXYGÈNE ODORANT, OXYGÈNE NAISSANT);

PAR M. AUGUSTE HOUZEAU.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences dans sa séance du 3 novembre 1857.

Lors de ses premiers travaux sur l'ozone, M. Schœnbein observa que ce corps nouveau, dont la véritable nature lui était inconnue, avait la singulière propriété de réagir sur l'iodure de potassium en dissolution dans l'eau et de mettre l'iode en liberté. Il établit même sur ce principe un réactif formé d'une bande de papier imprégnée d'empois et d'iodure de potassium, et dont le caractère est de bleuir sous l'influence de l'ozone. M. Schœnbein ayant en outre constaté que ce papier prenait quelquefois une teinte bleue au contact de l'air, n'hésita pas à conclure que l'ozone était répandu dans l'atmosphère. A priori, il est évident que les objections faites par MM. Chevreul, Dumas et leurs disciples sur la valeur du papier amidonné et ioduré comme réactif de l'ozone sont sérieuses, et je n'aurais pas cherché à les confirmer par l'expérience, si, en étudiant l'oxygène actif extrait du bioxyde de baryum, je n'avais été conduit à constater d'autres irrégularités de nature à mettre de nouveau en suspicion la valeur réelle des observations ozonométriques. D'ailleurs, les discussions qui ont eu lieu sur ce sujet n'ayant fait qu'accroître ces doutes, sans détruire ou consolider les points en litige, M. Thenard a bien voulu me faire l'honneur de me confier le soin de donner une solution au problème de météorologie chimique qui était l'objet de tant de contradictions. Aujourd'hui, par devoir autant que par gratitude, je viens faire connaître à l'Académie comment et dans quelle limite je me suis acquitté de la tâche qui m'a été dévolue par le grand maître.

Digitized by Google

PREMIÈRE PARTIE.

§ I. — *Influence de l'alcalinité de l'iodure de potassium sur la sensibilité du papier ioduro-amidonné.*

Il résulte des expériences que j'ai entreprises sur ce sujet, dans le laboratoire de M. Boussingault, au Conservatoire impérial des Arts et Métiers :

1° Que l'iodure de potassium pur est neutre, c'est-à-dire qu'il ne bleuit pas le tournesol rougi ;

2° Que l'iodure de potassium du commerce est très-alcalin, qu'il provienne au reste des usines françaises, anglaises ou allemandes ;

3° Que cette alcalinité de l'iodure amoindrit beaucoup, au point même de l'annihiler quelquefois, la sensibilité du papier d'épreuve employé comme réactif de l'ozone : j'ai eu de ces papiers, qui, préparés avec de l'iodure du commerce, se coloraient difficilement dans une atmosphère d'oxygène naissant, au sein de laquelle un autre papier bleuissait au contraire avec rapidité ;

4° Que cette alcalinité étant variable, même dans les produits d'un seul fabricant, peut être la cause de fausses interprétations dans les observations ozonométriques, puisqu'en somme elle fait naître des colorations différentes sur des papiers qu'on soumet pendant le même temps à l'influence de l'atmosphère ozonée ;

5° Qu'il arrive aussi qu'à la faveur de cette alcalinité, l'iodure de potassium renferme parfois un principe iodé instable capable de colorer l'amidon en présence d'un acide, surtout d'un acide réducteur ;

6° Qu'il est prudent enfin, pour se mettre à l'abri de ces erreurs, de préparer le papier d'épreuve avec un iodure pur ou avec un iodure commercial dont on aura préalablement saturé le carbonate de potasse avec quelques gouttes d'acide iodhydrique ou d'acide chlorhydrique étendu d'environ 200 fois son volume d'eau. L'iode, qui se précipite

Digitized by Google

toujours au commencement de cette saturation, est ensuite éliminé par le sulfure de carbone ou simplement par une évaporation à siccité faite à une douce chaleur (1).

§ II. — *De la valeur du papier ioduro-amidonné employé comme témoin quantitatif de l'ozone.*

M. Schœnbein n'a pas seulement proposé son papier d'épreuve comme un moyen qualitatif de reconnaître l'ozone, il en a encore recommandé l'usage pour déterminer d'une manière relative la quantité de ce principe que l'air paraît contenir dans diverses circonstances. Cependant nos expériences établissent que :

I. S'il est vrai que le papier ioduré et amidonné prenne des teintes différentes selon que l'ozone existe en plus ou mois forte proportion, il est tout aussi vrai que la perception de ces nuances n'est bien visiblement accusée qu'autant qu'il y a de grands écarts entre les diverses quantités de principe oxydant qui lui donnent naissance. J'ai formé des atmosphères titrées d'ozone dans lesquelles l'ozonomètre de M. Schœnbein n'accusait aucune des variations certaines que je leur faisais subir.

II. L'état hygrométrique de l'air, si variable dans nos climats, a la plus grande influence sur l'apparition des teintes. A quantité égale, l'ozone sec n'a pas d'action sur le papier d'épreuve, l'ozone très-faiblement humide le bleuit peu, et l'ozone saturé d'eau lui communique rapidement la plus haute intensité de coloration qu'il soit susceptible de prendre.

III. La durée de l'exposition à l'air du papier réactif est

(1) Pour s'assurer que cet iodure est bien neutre, on en prend $\frac{1}{2}$ gramme qu'on dissout dans 1 gramme d'eau. La dissolution incolore ne doit ni rougir ni bleuir un papier de tournesol sensible.

On hâte d'ailleurs la volatilisation de l'iode et de l'acide excédant en pulvérisant une ou deux fois dans un mortier de porcelaine l'iodure évaporé à siccité au bain-marie dans une capsule de platine.

Digitized by Google

également une question de première importance, puisque, par des expositions plus ou moins prolongées, j'ai obtenu des teintes égales avec des atmosphères où le principe actif variait cependant :: 1 : 10. Or, dans les observations ozonométriques actuelles, cette durée est impossible à régler à cause de la mobilité toujours variable de l'air.

IV. L'instabilité de la coloration du papier d'épreuve se trouve être aussi une source de grossières erreurs. Il est facile de vérifier en effet :

1° Qu'un papier qui a fortement bleui au contact de l'oxygène naissant, du chlore, des composés nitreux, de la vapeur d'essence de térébenthine, etc., se décolore au contraire, si le contact de l'un de ces corps est prolongé ;

2° Que le papier ioduré, dont le maximum de coloration s'était manifesté au bout de quatre heures d'exposition à l'air de la campagne, avait au contraire perdu une grande partie de sa couleur après quatre heures d'une nouvelle exposition dans le même air ;

3° Que le papier ioduré, coloré par l'air de la campagne, redevient quelquefois blanc quand on l'expose quelques heures dans l'air d'un appartement clos et inhabité ;

4° Que l'état hygrométrique de l'air a une grande part dans cette décoloration : ainsi la couleur persiste longtemps dans un air sec, alors qu'elle est très-fugace dans un air saturé d'humidité ;

5° Que la température de l'atmosphère exerce une action destructive non moins prompte. Dans une expérience, il n'a pas fallu plus de quinze minutes à un papier coloré pour devenir blanc dans de l'air saturé d'eau, dont la température était de + 28°, c'est-à-dire inférieure à celle de quelques vents d'été.

Au reste, ces divers faits confirment en même temps qu'ils expliquent l'irrégularité observée maintes fois dans l'emploi de l'ozonomètre, à savoir : qu'en additionnant les degrés ozonométriques de trois papiers iodurés exposés

Digitized by Google

successivement pendant quatre heures, on obtient un nombre qui ne s'accorde nullement avec le degré indiqué par un seul papier dont l'exposition dans le même air a duré douze heures.

Exemple.

La somme des degrés des trois observations successives de quatre heures étant	15
Le degré de la seule observation de douze heures a été.....	9
Différence.....	6

Soit une erreur de 40 pour 100.

V. Enfin, un autre vice de l'ozonomètre, c'est l'arbitraire sur lequel sa graduation repose; ses degrés ne correspondent à aucune unité connue; ils ne représentent aucune valeur absolue, et l'on sait déjà à quoi s'en tenir sur la valeur relative qu'ils sont censés exprimer.

Donc les indications de l'ozonomètre ne méritent aucune créance.

§ III.— *De la valeur du papier ioduro-amidonné employé comme témoin qualitatif de l'ozone.*

La fidélité du réactif de M. Schœnbein, comme indicateur qualitatif, est-elle moins contestable que sa valeur comme témoin quantitatif, ou, autrement dit, l'ozonoscope est-il plus exact que l'ozonomètre?

A cette question, la réponse ne saurait être encore que négative; car, par la manière dont ils peuvent colorer le papier d'épreuve, à l'imitation de l'ozone, les corps se divisent, comme tout chimiste a dû le prévoir, en trois classes :

1° Les corps qui déplacent l'iode par l'effet d'une simple substitution : ce sont les éléments qui appartiennent à la première famille naturelle des métalloïdes, c'est-à-dire le fluor, le chlore, etc.;

Digitized by Google

2° Les corps qui chassent l'iode de l'iodure, en oxydant le potassium par l'oxygène naissant qu'ils recèlent à l'état de combinaison : ce sont tous les oxydants en général, et particulièrement l'eau oxygénée de M. Thenard, les composés nitreux, l'essence de térébenthine oxydée, etc. ;

3° Les corps qui amènent d'une manière indirecte la décomposition de l'iodure de potassium, en agissant comme force prédisposante sur l'iodure lui-même, sur les éléments de l'eau et sur l'oxygène de l'air. De ce nombre se trouve être l'acide acétique cristallisable, dont la vapeur, en présence de l'air, bleuit l'iodure de potassium amidonné, avec formation d'acétate alcalin, et ne le colore pas dans une atmosphère d'acide carbonique.

En présence de ces faits, on comprend combien il était important de trouver un réactif qui pût indiquer plus sûrement l'existence de l'ozone.

C'est en effet la préparation de ce réactif et le moyen de l'employer qui font l'objet de la seconde partie de ce Mémoire.

DEUXIÈME PARTIE.

§ I. — *Nouvel emploi de l'iodure de potassium pour déceler la présence de l'ozone.*

Après avoir reconnu que l'iodure de potassium du commerce, qui est toujours alcalin, pouvait être facilement obtenu à l'état neutre, et que l'oxygène actif ne déplaçait l'iode de cet iodure que par suite d'une formation de potasse, je pensai à me servir du caractère de l'alcalinité inhérent au produit de l'oxydation du potassium pour constater la présence de l'ozone. Il était évident, en effet, que des corps connus, l'oxygène naissant étant le seul principe odorant capable de former instantanément à froid de la potasse avec le métal de l'iodure de potassium en dissolution dans l'eau, l'oxygène ordinaire ne produisant rien de semblable dans les mêmes conditions, toutes les fois qu'un gaz odorant, ni alcalin, ni acide, jouira de la faculté de rendre alcaline

Digitized by Google

une faible dissolution d'iodure de potassium neutre ou à peine acide, ce gaz sera ou contiendra à coup sûr de l'oxygène actif, certitude que ne pouvait jamais offrir le papier ioduro-amidonné. Tel est le principe de la nouvelle méthode.

Dans l'application, je me sers de deux tubes ou éprouvettes de 15 à 20 centimètres cubes de capacité, reliés entre eux par un petit tube abducteur à double courbure. Dans la première éprouvette, où doit se rendre le gaz à examiner, on verse 3 centimètres cubes d'eau pure colorée par quelques gouttes de tournesol *rouge vineux stable* (1), et dans la seconde éprouvette on place 3 centimètres cubes d'une dissolution d'iodure de potassium neutre contenant 1 d'iodure pour 100 d'eau, qu'on colore également par quelques gouttes du même tournesol rouge vineux stable. Lorsque le gaz soumis à l'essai renferme de l'oxygène naissant, la teinte du liquide témoin du premier tube ne varie pas, ou varie peu, alors que le liquide ioduré passe au brun violacé, puis au vert bleu (l'un ou l'autre de ces tons est caractéristique). Quand, au contraire, ce changement de couleur n'a pas lieu et que l'atmosphère est cependant ozonée, ou qu'il a lieu en l'absence de l'oxygène actif libre, c'est que cette atmosphère renferme aussi un principe acide capable de saturer la potasse produite ou d'engendrer un sel alcalin en dehors de la préexistence de l'ozone libre, et dans ce cas l'opérateur est naturellement averti de la purification préalable qu'il doit faire subir au gaz, puisque le tournesol témoin, c'est-à-dire non ioduré,

(1) On prépare ce tournesol en ajoutant à la décoction de tournesol ordinaire quelques gouttes d'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce que le liquide prenne une teinte vineuse persistante, ce dont on s'assure en traçant une barre sur une assiette de porcelaine. Si après la dessiccation le trait est resté *rouge vineux*, c'est un indice de la bonne préparation de la liqueur colorée; si, au contraire, il a bleui, il faut ajouter de nouveau de l'acide. Quand la teinture a passé au *pelure d'oignon*, on la ramène au *vineux* par un alcali ou par une nouvelle addition de tournesol non traité par un acide.

Digitized by Google

passe en général du rouge vineux au rouge pelure d'oignon ; il bleuirait au contraire si, à la place d'un acide, il existait un alcali. Des expériences spéciales ont en outre établi que le chlore, l'iode, les acides nitreux en excès, l'essence de térébenthine, etc., qui modifient les diverses substances employées jusqu'à ce jour pour déceler l'existence de l'ozone, ne bleuissent pas, au contraire, le tournesol rougi et ioduré. A sa simplicité ce réactif réunit aussi l'avantage d'une sensibilité convenable, car avec des atmosphères ozonées artificiellement ses indications sont le plus souvent instantanées. Cependant, il est une précaution essentielle qu'on ne doit jamais omettre, c'est de contrôler les indications du réactif par l'odeur même du gaz ; autrement on pourrait confondre, par ce moyen, l'ozone, corps odorant, avec la vapeur d'eau oxygénée, qui est inodore et qui possède aussi la propriété de rendre l'iodure alcalin.

En somme, on voit que, pour déceler avec certitude par cette méthode la présence de l'ozone, il faut se conformer exactement aux deux prescriptions suivantes :

1° Faire toujours précéder les tubes à tournesol simple et à tournesol ioduré d'un système purificateur, même lorsque le gaz sur lequel on opère ne paraît ni acide ni alcalin aux réactifs colorés ; ce système purificateur se compose de deux tubes semblables aux précédents et reliés entre eux de la même manière, dont un est à moitié rempli d'eau fortement acidulée par de l'acide sulfurique pur, et dont l'autre contient une semblable quantité d'une dissolution de potasse ou de soude assez concentrée : on doit éviter l'emploi de ponce acide ou alcaline, parce qu'elle détruit trop facilement l'ozone ;

2° Vérifier si le gaz a bien l'odeur de l'ozone.

§ II. — *Application de l'iodure de potassium au dosage de l'ozone.*

Pour compléter l'étude de l'iodure de potassium consi-

Digitized by Google

déré comme réactif de l'oxygène naissant, il ne restait plus qu'à lui faire exprimer la notion de quantité, et je puis le dire, à ce point de vue encore, les résultats qu'on obtient sont très-satisfaisants. Cependant le problème a offert de sérieuses difficultés. D'abord, la production de la potasse étant accompagnée d'un dégagement d'iode libre, et d'une formation d'iodate potassique, on n'est parvenu à éviter ces causes de graves erreurs qu'en opérant l'absorption de l'oxygène actif par l'iodure en présence d'un excès d'acide fixe, l'acide sulfurique ou l'acide oxalique. Mais, d'autre part, comme les acides réagissent vivement sur l'iodure de potassium lui-même, il a fallu aussi songer aux moyens de modifier les affinités mutuelles de ces agents sans porter atteinte à leur constitution, et il n'a été possible d'obtenir ce double résultat qu'à l'aide d'une extrême dilution des liqueurs.

En somme, tel qu'on le pratique actuellement, le dosage de l'oxygène actif comprend trois phases distinctes :

1° *L'absorption de l'ozone par l'iodure potassique neutre en présence de l'acide titré en excès.* — C'est dans un ou deux tubes de Will ordinaires que cette opération s'accomplit. Le plus souvent, pour une pipette de 10 centimètres cubes d'un acide sulfurique contenant $0^{gr},0061$ d'acide monohydraté (SO^3HO), capable de saturer $0^{gr},0059$ de potasse (KO), équivalant à $0^{gr},0010$ d'ozone, j'ajoute 1 centimètre cube d'une dissolution d'iodure de potassium neutre contenant au maximum $0^{gr},020$ d'iodure. Quelquefois aussi j'emploie un acide et une dissolution d'iodure dix fois plus forts. L'absorption de l'ozone est toujours instantanée.

2° *L'élimination de l'iode libre.* — Après avoir versé dans un petit ballon de 50 à 100 centimètres cubes de capacité le contenu acide du tube à boules, ainsi que ses eaux de lavage, on soumet la liqueur à l'ébullition jusqu'à ce qu'elle se décolore au point de ne plus présenter qu'une

Digitized by Google

teinte jaune-paille très-faible. De la fiole, la dissolution acide iodurée est transvasée avec les nouvelles eaux de lavage dans le verre où doit s'opérer le titrage.

3° *L'évaluation de la potasse produite.* — On détermine l'alcali formé par l'ozone d'après la méthode alcalimétrique de Descroizilles, mais telle qu'elle a été si heureusement appliquée au dosage de l'ammoniaque par M. Peligot et M. Bineau, c'est-à-dire qu'après avoir coloré la dissolution avec quelques gouttes d'une teinture de tournesol bleu sensible, on verse à l'aide d'une burette graduée en dixièmes de centimètres cubes, jusqu'à l'apparition passagère de la teinte bleue, la liqueur alcaline normale dont le titre est déjà connu (1). La différence entre ce titre trouvé après l'expérience et le titre primitif déterminé avant l'opération fait connaître la potasse mise en liberté, d'où l'on évalue par le calcul l'ozone qui lui a donné naissance. Avec un peu d'habitude, et en se conformant aux prescriptions qui vont être signalées, l'erreur commise sur l'oxygène odorant, dans ces sortes d'évaluations alcalimétriques, ne dépasse pas 3 millionièmes de gramme; de plus, vingt minutes suffisent pour exécuter le dosage complet.

Le degré de précision qu'on peut espérer d'atteindre se trouve être en effet formulé d'une manière générale par $\frac{O}{T}$; O étant l'oxygène dont l'équivalent en potasse est saturé par un volume donné d'acide titré, et T représentant le titre de la dissolution alcaline correspondant à ce même

(1) A l'imitation de M. Boussingault, j'ai employé dans mes recherches une liqueur alcaline préparée avec de l'eau de chaux plus ou moins étendue d'eau distillée, selon que mon acide titré était plus ou moins concentré. Pour l'acide dont 10 centimètres cubes contiennent $0^{gr},0061$, SO^3HO, et saturent une quantité de potasse qui renferme $0^{gr},001$ d'oxygène, la dissolution alcaline s'obtenait en ajoutant environ 10 parties d'eau à 1 partie d'eau de chaux. On peut, pour faciliter le mélange de l'acide avec l'alcali, augmenter la densité de la dissolution en y faisant dissoudre du chlorure de calcium neutre.

Digitized by Google

volume d'acide; d'où il suit que la cause d'erreur sera d'autant plus faible que O sera petit et T plus grand. C'est au reste le résultat auquel conduit généralement la préparation des acides titrés de concentration diverse. Par exemple, avec un acide dont 10 centimètres cubes saturent en potasse l'équivalent de $0^{gr},0100$ d'oxygène, le degré de précision est $\frac{0^{gr},0100}{330} = 0^{gr},00030$ d'oxygène actif, le titre de l'alcali étant supposé de 33 centimètres cubes.

Avec un acide dont $10^{cc} = 0^{gr},0010$ d'oxygène, la précision devient $\frac{0^{gr},0010}{330} = 0^{gr},000003$. Ces résultats sont calculés d'après la supposition, fondée d'ailleurs, qu'il est permis de répondre de $\frac{1}{10}$ de centimètre cube dans la mesure de la liqueur alcaline; mais en admettant même qu'avec un peu moins d'habitude dans le titrage il arrive qu'on se trompe de deux divisions de la burette, en doublant les limites d'erreur qui viennent d'être exposées, on voit que le degré d'exactitude qu'il est possible d'atteindre ne laisse pas que d'être très-satisfaisant, surtout encore si l'on considère la facilité avec laquelle on peut le réduire par une prise moins grande d'acide. Cependant, il ne faut pas se le dissimuler, cette précision ne peut être obtenue qu'autant qu'on s'astreint à diverses précautions.

D'abord, comme la détermination du titre de l'alcali, et la saturation subséquente de l'acide titré par ce même alcali, sont deux opérations qui doivent être effectuées dans des conditions identiques, l'une de ces conditions consiste à opérer les deux titrages de la même manière et dans le même temps. Pour peu que dans l'un ou l'autre essai on s'arrête involontairement pendant la neutralisation, le titre obtenu est déjà différent. C'est surtout dans le cours de la deuxième opération que l'influence de l'hésitation dans la chute des dernière gouttes de la dissolution alcaline est plus fréquente. L'exemple suivant donnera une idée

Digitized by Google

de l'écart trouvé ainsi entre deux titres pris successivement.

Acide titré = 10 centimètres cubes.

	cc
Titre de l'alcali, la dissolution étant versée d'une manière uniforme jusqu'au point convenable de la saturation.....	33,0
Titre du même alcali, la chute de la dissolution ayant été interrompue une première fois par hésitation au moment où l'indice de la neutralisation commençait à paraître.....	33,4
Différence.....	0,4

Il n'est également pas indifférent, pour le lavage des appareils à absorption ou pour diluer dans le volume d'eau adopté les 10 centimètres cubes d'acide titré destinés à la prise du titre de l'alcali, d'employer de l'eau distillée bouillie ou non bouillie.

Exemple.

		cc
Titre de la dissolution alcaline	avec 10 centimètres cubes d'acide décime étendus de 40 centimètre cubes d'eau pure *bouillie*.....	33,0
	avec le même acide dilué dans 40 centimètres cubes de la même eau *non bouillie*.....	35,5
	Différence.....	2,5

c'est-à-dire 25 fois l'erreur constante.

Et comme, à un certain moment du dosage de l'oxygène actif, l'acide et une importante fraction de l'eau de dilution sont mis à bouillir, il est évident que le résultat d'un titrage effectué avec ces agents doit différer de celui que donnerait l'évaluation du titre de l'alcali fait avec un acide et un même volume d'eau non soumis à l'ébullition. Pour cette raison, il est donc nécessaire d'employer dans l'un et l'autre cas de l'eau bouillie dans des vases qui n'ont pu lui céder aucun corps alcalin. Il est également important

Digitized by Google

d'opérer toujours les titrages sur des volumes égaux de liquide.

Exemple.

		cc
Titre de l'alcali	avec l'acide titré étendu de 40 centimètres cubes d'eau.....	33,0
	avec l'acide titré étendu de 80 ou 120 centimètres cubes d'eau.....	28,5
	Différence.....	4,5

c'est-à-dire 45 fois l'erreur constante.

Enfin, on ne doit pas oublier, pour compléter ces indications, de procéder tout d'abord à la préparation d'un tournesol très-sensible et au lavage à l'acide sulfurique des fioles, des verres, des pipettes, des tubes à boule, etc., ainsi que M. Boussingault en donne l'utile enseignement dans son Mémoire sur le dosage de l'ammoniaque contenue dans les eaux (1).

C'est alors qu'il est permis d'atteindre dans les titrages la précision dont les dix exemples suivants donnent une idée.

Capacité du verre où s'effectue la saturation = 200 cent. cubes.

Substances employées.	
Acide titré ($10^{cc} = 0^{gr},0061$, SO^3, HO)..	10 cent. cubes.
Eau bouillie.....	40 »
Tournesol sensible.....	10 gouttes.
Volume du liquide à saturer.....	50 cent. cubes.

Nature de la dissolution alcaline : eau de chaux.

Indice pris comme signe de neutralisation de l'acide : passage de la teinte rouge à la nuance bleue dans toute la masse du liquide (1).

(1) Boussingault, *Mémoires de Chimie agricole et de Physiologie*, p. 381.

(2) C'est bien à tort qu'on attribue généralement à l'acide carbonique de l'air l'apparition de la couleur rouge qui suit bientôt la teinte bleue prise par le tournesol au moment de la saturation de l'acide par l'alcali, et la preuve c'est que le même phénomène se reproduit quand, au lieu d'effectuer

Digitized by Google

	Titre de la dissolution alcaline.	
1er essai....	32,9	nuance bleue pas assez générale.
2e essai....	33,0	bonne nuance.
3e essai....	33,0	id.
4e essai....	33,0	id.
5e essai....	33,0	id.
6e essai....	33,1	nuance bleue un peu forte.
7e essai....	32,9	nuance bleue un peu faible.
8e essai....	33,0	bonne nuance.
9e essai....	33,0	id.
10e essai....	33,0	id.
Titre moyen.	32,99 ou 33cc,0	

Ainsi, sauf trois variations comprises dans la limite d'erreur acceptée, on retrouve toujours le même titre. Encore l'opérateur, s'il ne peut éviter cette erreur, n'en ignore-t-il jamais le sens, puisque la coloration du liquide neutralisé le lui indique.

§ III. — *Épreuve de la Méthode.*

La garantie de l'exactitude de la nouvelle méthode ozonométrique repose sur les faits suivants :

I. L'ozone est absorbé rapidement et en totalité par l'iodure de potassium en dissolution dans l'eau.

II. Lorsque l'acide sulfurique et l'iodure neutre sont suffisamment étendus d'eau, ils ne réagissent pas l'un sur l'autre, soit à froid, soit à chaud (1).

---

dans un verre, on la détermine avec de l'eau bouillie dans un petit flacon à étroit goulot qu'on bouche immédiatement après la saturation. D'ailleurs la nuance rouge se manifeste en même temps dans toute la masse du liquide et non particulièrement à la partie supérieure.

(1) Cependant, quand le contact des deux agents, au lieu de durer quelques heures, comme c'est le cas pour la plupart des expériences de laboratoire, doit être prolongé pendant plusieurs semaines, il y a une faible réaction de l'acide sur l'iodure. Après un contact de sept mois, on a observé en

Digitized by Google

Exemples :	I. cc	II. cc
Titre de l'acide sans iodure.....	33,0	33,0
Titre de l'acide après l'avoir fait bouillir pendant dix minutes sans iodure.....	32,9	33,0
Titre de l'acide avec $0^{gr},100$ d'iodure neutre sans ébullition.....	33,0	32,9
Titre de l'acide avec un mélange de $0^{gr},100$ d'iodure neutre et de $0^{gr},070$ d'iode libre, et après une ébullition de dix minutes....	33,0	33,1

III. Sous l'influence de l'oxygène naissant et en présence de l'acide titré, l'iodure de potassium se décompose nettement en iode rendu libre et en potasse, qui s'unit aussitôt à l'acide (1), ainsi que l'exprime l'équivalence

$$IK + (N) + SO^3 aq = KO.SO^3.aq + I.$$

Dans ces conditions, l'iodate de potasse ne prend pas naissance, car en dosant l'ozone d'après la potasse engendrée ou en le calculant d'après l'iode éliminé, on arrive à des résultats qui s'accordent entre eux.

Expérience (2).

Agents employés.	
Atmosphère ozonée.	5 litres produits par l'électrolyse de l'acide sulfurique.
Acide titré.....	10 cent. cubes $= 0^{gr},010$ d'ozone.
Iodure titré.....	5 » $= 0^{gr},191$ d'iode.

effet que le titre de l'acide avait diminué et que la quantité de potasse qui correspondait à cette différence dans le titre représentait une proportion d'oxygène qui était de $0^{gr},00005$.

(1) L'absorption de l'ozone en l'absence de l'acide donne lieu à une perte, ainsi que l'établissent les résultats suivants :

Ozone trouvé dans 1 litre d'oxygène ozoné préparé dans des circonstances différentes.

		I. gr	II. gr
L'absorption par l'iodure ayant eu lieu	en présence de l'acide titré..	0,00180	0,001732
	en l'absence de l'acide titré..	0,00108	0,001102
	Différence...	0,00072	0,000630

(2) Afin d'opérer l'absorption de l'oxygène actif dans les mêmes condi-

Digitized by Google

Résultat du dosage par la potasse produite.

		cc
Titre de l'acide	avant l'expérience.....	33,4
	après l'expérience.....	2,0
	Différence.....	31,4

équivalant à $0^{gr},00940$ d'ozone.

Résultat du dosage par l'iode éliminé.

		gr
Iode contenu dans l'iodure titré	avant l'expér.	0,1910
	après l'expér.	0,0420
	Différence.....	0,1490

équivalant à 0,00939 d'ozone.

Résumé.

	gr
Ozone trouvé par la potasse produite.....	0,00940
Ozone trouvé par l'iode éliminé	0,00939
Différence.....	0,00001

Conclusion.

Le parfait accord entre les résultats obtenus par les deux méthodes différentes montre donc qu'on peut avoir confiance dans les données fournies par le procédé alcalimétrique.

---

tions de température et de vitesse, et pour se mettre également à l'abri de la cause d'erreur occasionnée par l'altération lente, mais successive, à laquelle est constamment soumise toute atmosphère ozonée, on dispose l'expérience de manière que ce soit la même dissolution iodurée qui en absorbant l'oxygène odorant en indique la proportion tout à la fois d'après la potasse produite et l'iode éliminé. C'est pourquoi, dans cette circonstance, la dissolution titrée d'iodure de potassium ajoutée à l'acide titré doit être pure et sa teneur en iode exactement connue. Après l'absorption de l'oxygène ozoné, on fait bouillir comme à l'ordinaire le mélange d'acide et d'iodure modifié, pour chasser l'iode déplacé et entreprendre après le refroidissement la saturation de l'acide par l'alcali titré, d'où l'on déduit la potasse formée. Cette connaissance une fois acquise, c'est sur le résultat même de ce titrage qu'on procède ensuite au dosage de l'iode par l'emploi d'une dissolution titrée de brome ou de chlore ou d'hypochlorite qu'on sait réagir rapidement sur l'iodure non décomposé sans modifier l'iodate de potasse. La comparaison entre le poids de l'iode ainsi trouvé et celui qui existe primitivement dans la dissolution titrée normale établit la quantité d'iode qui a été éliminée par une proportion équivalente d'ozone.

Digitized by Google

§ IV. — *Résumé.*

Les observations qui sont rapportées dans ce Mémoire mettent donc en évidence les faits suivants :

1° L'iodure de potassium du commerce est toujours alcalin, et pour entrer dans la préparation du réactif destiné à déceler l'ozone, il doit être rendu neutre.

2° Le papier ioduro-amidonné imaginé par M. Schœnbein ne peut servir à caractériser l'oxygène odorant parce qu'il se colore d'une manière semblable sous l'influence d'un assez grand nombre de corps. Il en est de même des agents chimiques successivement proposés pour le remplacer (sel de manganèse, prussiate de potasse, etc.).

3° Ce même papier, tel qu'on l'emploie pour les observations ozonométriques, ne fournit pas davantage des résultats exacts pour apprécier la proportion de l'ozone, attendu que la température et l'état hygrométrique de l'air font varier la coloration du réactif quoique la quantité de l'oxygène naissant reste stationnaire.

4° Pour ces diverses raisons, on ne doit pas ajouter plus de confiance dans les indications de l'ozonoscope que dans celles de l'ozonomètre, quels que soient d'ailleurs les prétendus perfectionnements qu'on ait cru apporter à la confection du papier ioduro-amidonné. C'est le principe de sa préparation qu'il fallait changer, et non la forme.

5° Mais si, au lieu de caractériser l'ozone par l'iode qu'il déplace de l'iodure, on décèle sa présence par la réaction alcaline que présente sa combinaison avec le potassium, on arrive à un tout autre résultat, car ni le chlore ni le brome ne peuvent engendrer de la potasse; de plus, à la température ordinaire, l'oxygène inactif ne possède pas davantage cette faculté envers l'iodure de potassium. C'est sur ce principe qu'est fondée la nouvelle méthode d'analyse qui fait l'objet de la deuxième partie du Mémoire.

6° L'ozone est absorbé rapidement et en totalité par

Digitized by Google

l'iodure de potassium neutre dissous. Parmi les produits formés, il se trouve de la potasse libre qui colore en bleu le tournesol rouge.

7° Sous l'influence de l'ozone et en présence de l'acide sulfurique titré, l'iodure de potassium se décompose nettement en iode rendu libre et en potasse qui s'unit à l'acide, et en modifie le titre :

$$IK + (N) + SO^3\,Aq = KO.SO^3.Aq + I.$$

8° Lorsque l'acide et l'iodure sont suffisamment étendus d'eau, ils ne réagissent pas l'un sur l'autre, soit à froid, soit à chaud.

9° Pour constater la présence de l'ozone d'après ces données, on se sert de deux tubes faisant office d'éprouvettes, de 15 à 20 centimètres cubes de capacité, et reliés entre eux par un tube abducteur. Dans la première éprouvette, où doit d'abord se rendre le gaz à analyser, on verse environ 3 centimètres cubes d'eau pure colorée par quelques gouttes de tournesol *rouge vineux stable,* et dans la seconde éprouvette on place une semblable quantité d'eau colorée par le même tournesol, mais dans laquelle se trouve un centième de son poids d'iodure de potassium *neutre*. Quand le gaz soumis à l'essai contient de l'ozone, la teinte du liquide témoin du premier tube ne varie pas ou varie peu, tandis que la couleur de la liqueur iodurée passe au brun violacé, puis au vert bleu. Dans tous les cas, on doit vérifier si le gaz a bien l'odeur de l'ozone.

10° Le dosage de l'oxygène odorant comprend trois phases distinctes :

I. *L'absorption de l'ozone par l'iodure de potassium, en présence de l'acide titré en excès.* Cette opération s'effectue dans un ou deux tubes de Will. Pour 10 centimètres cubes d'acide titré contenant $0^{gr},0061$ $SO^3.HO$, équivalant à $0^{gr},001$ d'ozone, on ajoute 1 centimètre cube d'une dissolution d'iodure contenant au maximum $0^{gr},020$ IK.

Digitized by Google

II. *L'élimination de l'iode.* Après l'absorption de l'ozone, on verse le contenu des tubes Will dans un petit ballon, et on le soumet à l'ébullition jusqu'à ce que la liqueur ne conserve plus qu'une teinte paille très-faible.

III. *L'évaluation de la potasse produite.* Après le refroidissement du liquide, on en prend le titre alcalimétrique à l'aide de l'eau de chaux.

11° L'exactitude de la nouvelle méthode analytique ressort à la fois des faits précédents et de la concordance des résultats qu'elle a fournis avec ceux observés par un procédé qui a permis de calculer l'ozone d'après l'iode éliminé, ainsi que l'indique l'exemple suivant :

Atmosphère ozonée produite par l'électrolyse de l'acide sulfurique = 5 litres.

	gr
Ozone trouvé par la potasse produite.....	0,00940
Ozone trouvé par l'iode éliminé.....	0,00939
Différence.....	0,00001

NOUVELLES EXPÉRIENCES

sur le mouvement gyratoire d'une masse liquide qui s'écoule par un orifice pratiqué en mince paroi au centre du fond circulaire et horizontal d'un vase ayant la forme d'un cylindre droit;

PAR M. F. LAROQUE.

Dans un premier travail inséré dans ce recueil (1), et qui avait principalement pour objet d'établir qu'il convenait d'interpréter les expériences de M. Perrot autrement qu'il ne l'avait fait lui-même (2), j'avais justifié en outre par des faits nombreux la conclusion suivante :

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXI.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLIX, p. 637.

Digitized by Google

« Pendant les expériences de M. Magnus et de M. Perrot, où l'on a remarqué un mouvement de rotation de la masse liquide, d'abord sensible à la surface et au-dessus de l'orifice et peu d'instants après que l'écoulement avait commencé, ce mouvement existait dans la masse liquide avant l'écoulement. »

M. Magnus, loin de s'attacher à prouver que mes expériences étaient inexactes, qu'il en était de même pour les conclusions que j'en avais déduites, a publié une Note uniquement remarquable par l'oubli des égards que l'on doit à tous ceux qui s'occupent consciencieusement de recherches scientifiques (1). J'aurais donc pu me dispenser d'y répondre, si l'intérêt de la science et de la vérité ne m'avait pas imposé le devoir de faire connaître les résultats de nouvelles expériences sur le même sujet qui sont en parfait accord avec ceux déjà connus. D'ailleurs, comme la science n'a rien à gagner avec les querelles personnelles, je n'opposerai que des faits bien constatés à chacune des attaques que M. Magnus a dirigées contre mon travail.

Premièrement. M. Magnus m'accuse d'avoir traduit inexactement, et dans l'intérêt de ma cause, certains passages du § 37 de son Mémoire. Pour prouver que cette accusation malveillante n'a aucun fondement, il me suffira de remplacer ma première traduction par la suivante, qu'on s'est efforcé de rendre aussi littérale que possible :

« Et même lorsque toutes ces conditions sont remplies, l'afflux du liquide n'est régulier que pendant un court intervalle après que l'écoulement a commencé. Il naît alors en effet dans le liquide un mouvement de rotation qui, s'il dure quelque temps, ne s'étend pas seulement sur une grande partie du fond, mais atteint encore les couches supérieures du liquide. Une telle rotation du liquide naît

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIII.

Digitized by Google

toutes les fois que le mouvement de toutes les molécules d'eau contenues dans un plan, par exemple des molécules au fond du vase, n'a pas de résultante commune. Il n'y a pas de rotation, si les directions du mouvement de toutes les molécules qui se trouvent au fond du vase passent toutes par un point, le centre de l'ouverture. Mais si, par quelque influence perturbatrice, par exemple par celle d'un obstacle au fond ou d'un mouvement communiqué au liquide par une cause extérieure, les directions du mouvement de quelques particules viennent à être changées, comme alors toutes les directions ne passent plus par le même point, un mouvement rotatoire du liquide doit nécessairement se produire. Mais de telles influences sont tout à fait inévitables, et de là vient que le liquide se met toujours en rotation au bout de quelque temps, rotation qui commence dans la couche la plus inférieure et se communique ensuite à toute la masse. »

On comprendra plus bas pourquoi M. Magnus ne m'a pas fait le reproche d'avoir omis de citer, dans l'intérêt de ma cause, cet autre passage extrait de son Mémoire :

« Par suite de cette rotation, il se développe ordinairement au bout de quelque temps une dépression en forme d'entonnoir qui ne se montre d'abord qu'à la surface, mais qui descend bientôt jusqu'à l'orifice d'écoulement. (Suite du § 37.)

» § 38. Pour éviter ce creux, ainsi que tout le mouvement de rotation, je me suis servi d'un appareil formé de quatre plaques de fer-blanc très-mince, chacune de $0^m,25$ de haut et de $0^m,12$ de large, et réunies ensemble à angles droits comme un tourniquet. Cet appareil doit être placé sur le fond du vase, de telle sorte que l'orifice se trouve juste au milieu de l'espace qui reste libre entre les quatre plaques verticales. Par ce moyen, il est possible d'éviter la rotation jusqu'à une petite distance de l'orifice sans troubler

Digitized by Google

la régularité dans le mouvement de l'eau vers l'orifice. Je donnerai dans la suite à cet appareil le nom de *Beruhiger* (tranquillisateur). »

Secondement. On ne saurait concevoir, d'après le savant de Berlin, pourquoi j'ai fait mention de certaines expériences de la première série qui ne prouvent rien, prétend-il, si ce n'est que je n'ai pas laissé assez de temps au liquide pour prendre un état de repos complet. Il ajoute que j'ai observé un mouvement gyratoire en laissant le liquide pendant dix-sept heures en repos avant de faire commencer l'écoulement. Mais n'ai-je pas eu le soin de faire ressortir d'abord que dans ce second cas la rotation ne se manifeste qu'après réduction de la charge à $0^m,03$, tandis que dans le premier cas, au contraire, cette rotation se développe presque immédiatement après que l'écoulement a commencé? Ainsi donc, d'après les expériences qui composent la première série, il est bien établi que, si le liquide conserve, au moment où l'écoulement commence, une partie du mouvement qui existait pendant le remplissage, il se produit presque immédiatement une rotation au-dessus de l'orifice. Et il est nécessaire que la vitesse angulaire de cette rotation soit encore assez grande, quoique les flottants paraissent immobiles, pour que le mouvement gyratoire soit accompagné d'une excavation en forme d'entonnoir, et que cette excavation s'enfonce jusqu'à l'orifice. Mais si, contrairement, la masse liquide est au repos complet quand l'écoulement commence, on ne constate alors une rotation très-lente, et par conséquent sans excavation apparente, qu'après réduction de la charge à $0^m,3$ environ. Dès lors n'est-il pas évident que les expériences dont M. Magnus n'a pas compris l'utilité me donnaient seules le droit d'établir la conclusion pour laquelle il lui a été si désagréable de répondre à ma publication? Au reste, d'autres faits me permettront encore de conclure de la même manière.

Troisièmement. M. Magnus prétend que c'est de la

Digitized by Google

deuxième série de mes expériences que j'ai déduit la conclusion n° 1 de mon travail. Et cependant elle résulte de l'ensemble de toutes mes expériences, comme l'indique de la manière la plus explicite la phrase qui précède les conclusions et que je reproduis textuellement :

« Nous croyons pouvoir déduire des expériences nombreuses et variées dont nous venons de rendre compte les conclusions suivantes : »

Quatrièmement. On lit dans la Note de M. Magnus le passage que voici :

« M. Laroque n'a pas fait d'expériences avec d'autres orifices. C'est pourquoi il ne peut pas dire jusqu'à quelle hauteur le mouvement gyratoire se propage. S'il eût employé des orifices plus petits ou plus grands, non-seulement circulaires, mais de formes différentes, s'il eût employé des obstacles près de l'orifice, il aurait obtenu des résultats très-différents (1). »

Il était bien évident, d'après le titre de ma Note, que les résultats qu'elle contient n'étaient applicables que dans le cas de l'écoulement par un orifice circulaire et de $0^m,01$ de diamètre. Mais il était intéressant, à divers titres, de constater le degré de confiance que méritaient les nouvelles assertions de M. Magnus. Aussi me suis-je empressé de faire de nouvelles expériences d'après ses indications.

Je me suis servi pour cela du vase que j'ai décrit dans ma première Note, disposé absolument de la même manière. Toutefois, j'ai apporté quelques modifications utiles au mode d'expérimenter. J'avais eu l'occasion de m'apercevoir que certaines agitations de l'air au contact de la surface liquide mettaient en mouvement la poussière flottante, mouvement qui se transformait quelquefois en gyratoire. De là nécessairement une cause d'erreur. Pour l'empêcher, j'ai eu le soin, avant de commencer l'écoulement, de fer-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIII, p. 364.

Digitized by Google

mer le vase avec un couvercle après avoir saupoudré la surface de l'eau avec la sciure de bois. Ce couvercle permettait l'accès facile de l'air, en même temps qu'il en empêchait les tourbillonnements. Enfin, lorsque la faible agitation produite par toutes ces opérations et par les actions capillaires entre les parcelles de la sciure était complétement éteinte, on ouvrait l'orifice. Pendant l'écoulement, on pouvait facilement constater les positions relatives des flottants éclairés par la lumière qui pénétrait dans le vase par les fenêtres dont ses parois sont percées. J'ai expérimenté avec des orifices circulaires dont le diamètre a varié depuis $0^m,005$ jusqu'à $0^m,03$, avec un orifice carré de $0^m,01$ de côté, avec un orifice ayant la forme d'un triangle équilatéral de $0^m,01$ de côté, enfin avec un orifice cruciforme. L'intervalle de temps qui s'est écoulé entre la fin du remplissage et le commencement de l'écoulement n'a jamais été moindre que soixante-douze heures. Alors évidemment le mouvement de la masse liquide existant pendant le remplissage était complétement éteint. C'est du reste ce qu'indiquait la chute parfaitement verticale de quelques parcelles solides après le dépôt de la sciure de bois sur la surface de l'eau. On a suivi avec l'attention la plus scrupuleuse le mouvement des flottants. Or je puis affirmer, sans avoir à craindre d'être contredit par d'autres expérimentateurs, que la chute des flottants ne s'est jamais transformée en rotation avant que la charge fût réduite au-dessous de $0^m,03$. Et cependant, dans certaines expériences, l'écoulement a duré pendant plus de quatre heures.

On a entrepris une seconde série d'expériences pendant lesquelles l'écoulement a eu lieu par les orifices rectangulaires et triangulaires des expériences précédentes. Mais chacun de ces orifices était muni d'obstacles placés sur ses bords. Ces obstacles, d'une épaisseur commune d'environ $0^m,0005$, avaient la forme triangulaire; ils étaient disposés comme le représentent les *fig.* 1 et 2.

Digitized by Google

Or, pendant cette seconde série d'expériences, la rota-

Fig. 1.

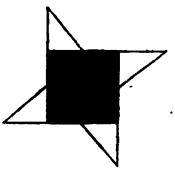
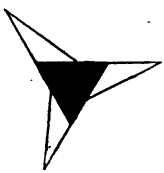


Fig. 2.



tion des flottants n'a jamais été sensible avant réduction de la charge au-dessous de $0^m,1$. Cette rotation n'a jamais été accompagnée d'une dépression appréciable. Et cependant, avec l'orifice triangulaire, la durée de l'écoulement a dépassé une demi-heure.

Résumé.

Ainsi donc, d'après M. Magnus, toutes les fois qu'une masse liquide, d'abord au repos, s'écoule par un orifice pratiqué en mince paroi sur le fond horizontal d'un vase, il doit se manifester, au bout d'un certain temps, sous l'influence de causes inévitables, un mouvement gyratoire. Ce mouvement prenant naissance à l'orifice se communique à toute la masse. De plus, par suite de cette rotation, on voit se développer ordinairement, au bout de quelque temps, une dépression en forme d'entonnoir qui ne se montre d'abord qu'à la surface, mais qui descend bientôt jusqu'à l'orifice d'écoulement. Ajoutons que pendant les diverses expériences de M. Magnus, la durée de l'écoulement complet a varié entre un quart d'heure et une demi-heure environ.

Il résulte de mes expériences que si l'écoulement par un orifice en mince paroi ne commence qu'après le repos de toute la masse liquide, il ne se manifeste un mouvement gyratoire qu'après réduction de la charge au-dessous de $0^m,1$, l'écoulement ayant commencé sous une charge de $0^m,48$ au moins. Ce mouvement ne se communique qu'à

Digitized by Google

une très-petite distance autour de l'axe de l'orifice; il n'est jamais accompagné d'une dépression sensible.

Mais si avant que l'écoulement commence le liquide est en rotation au-dessus de l'orifice, quoique les flottants paraissent immobiles, ceux-ci finissent par prendre au-dessus de l'orifice un mouvement gyratoire, et par suite il se forme une dépression infundibuliforme qui peut descendre jusqu'à l'orifice d'écoulement. Mais l'intervalle de temps qui sépare l'instant où l'écoulement a commencé, et celui où la rotation des flottants devient sensible, l'époque où la dépression apparaît, la profondeur qu'atteint cette dépression, toutes ces circonstances sont variables avec la vitesse angulaire des molécules liquides au-dessus de l'orifice avant l'écoulement.

Quelles que soient donc encore les prétentions que voudra m'attribuer M. Magnus, je dois forcément maintenir la conclusion suivante :

« Pendant les expériences de M. Magnus, où il a remarqué un mouvement de rotation de la masse liquide, d'abord sensible à la surface, et peu d'instants après que l'écoulement avait commencé, ce mouvement existait inévitablement dans la masse liquide avant l'écoulement. »

Supplément.

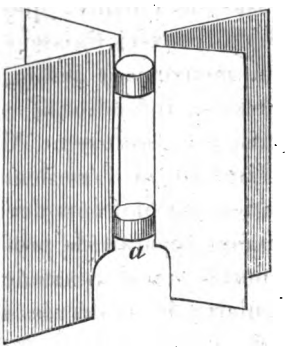
M. Magnus voulant empêcher la rotation qui prend naissance peu de temps après que l'écoulement a commencé, rotation qu'il attribuait à tort à des causes inévitables, inventa à cet effet le *Beruhiger*.

Afin d'apprécier le degré d'importance de cette invention, j'ai fait usage, pour un très-grand nombre d'expériences, d'un *Beruhiger* construit d'après les indications de M. Magnus, et où la base de l'anneau *a* (*fig.* 3) correspond à une hauteur de $0^m,09$ au-dessus du fond du vase quand l'instrument est en place.

Digitized by Google

Or, quel que soit l'orifice par lequel le liquide s'écoule, quelles que soient les circonstances qui accompagnent l'é-

Fig. 3.



coulement, il se manifeste toujours une rotation au-dessus de l'orifice, sensible à la surface, mais après que la charge est devenue plus petite que $0^m,09$. L'emploi du *Beruhiger* est donc absolument inutile.

D'autre part, il est incontestable que l'anneau *a*, d'après sa hauteur au-dessus de l'orifice, peut modifier la constitution physique de l'afflux liquide vers cet orifice, et par suite provoquer une modification correspondante dans la constitution physique de la veine. Or, comme M. Magnus n'indique nulle part dans son Mémoire la position que doit occuper nécessairement l'anneau *a* pour qu'il soit sans influence sur l'écoulement, il en résulte que l'emploi du *Beruhiger* est non-seulement inutile, mais qu'il peut être nuisible, lorsqu'on veut étudier la constitution physique de la veine liquide dans le cas de l'écoulement par un orifice percé en mince paroi plane.

Je signalerai en terminant un phénomène très-curieux que j'ai constaté pendant plusieurs de mes expériences. Au moment où l'écoulement a commencé, le disque à orifice était couvert d'une multitude de bulles gazeuses, très-rap-

Digitized by Google

prochées, mais distribuées irrégulièrement autour de l'orifice, quelques-unes même placées presque au contact de ses bords. Toutes ces bulles sont restées adhérentes à la surface du disque jusqu'à l'épuisement complet du liquide, et même dans les circonstances où il s'est manifesté au-dessus de l'orifice une rotation très-rapide. M. Magnus a remarqué de son côté qu'en plaçant des obstacles marginaux près des bords de l'orifice, la forme de la veine n'était pas modifiée sensiblement tant que l'épaisseur de ces obstacles ne dépassait pas certaines limites. Ne semble-t-on pas en droit d'admettre, d'après l'ensemble des faits, qu'il existe au fond du vase, du moins quand il est horizontal, une couche d'épaisseur variable avec la charge, qui ne prend aucune part à l'écoulement, si ce n'est tout autour de l'orifice et à une très-petite distance de ses bords? C'est du reste ce qu'il importerait beaucoup pour la mécanique des liquides d'établir incontestablement. Je rendrai compte dans un autre Mémoire des résultats des expériences que j'ai entreprises dans ce but.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur le biuret; par M. C. Finckh (1).

On sait que M. Wiedemann a obtenu le biuret en soumettant l'urée à l'action prolongée d'une température de 150°-170°. Il se dégage dans cette circonstance de l'eau et de l'ammoniaque, tandis que de l'urée régénérée se sublime

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIV, p. 331 (nouvelle série, t. XLVIII.); décembre 1862.

Digitized by Google

dans le col de la cornue. Le résidu est complétement soluble dans l'eau bouillante et la solution laisse déposer par le refroidissement des cristaux d'acide cyanurique et d'ammélide. L'acide cyanurique contenu dans l'eau mère ayant été enlevé à l'aide de l'acétate de plomb basique, la liqueur, débarrassée de plomb, donne par l'évaporation des cristaux de biuret.

Ce corps se présente sous forme de mamelons. Lorsqu'on ajoute à une solution de biuret une solution de sulfate d'argent et puis de l'ammoniaque, il se forme immédiatement un précipité soluble dans un excès d'ammoniaque et qui apparaît de nouveau lorsqu'on neutralise l'excès d'ammoniaque par l'acide nitrique. Ce précipité possède la composition du cyanurate d'argent de MM. Liebig et Wœhler, $AgO, C^6Az^3HAg^2O^6$.

La solution d'où ce précipité s'était déposé renferme de l'urée.

Lorsqu'on dirige sur du biuret chauffé à 120° du gaz chlorhydrique sec, ce gaz est absorbé et il se forme une combinaison qui a donné à l'analyse des nombres répondant à la formule

$$2\,(C^4H^5Az^3O^4) + HCl.$$

Le biuret se comporte donc comme une base faible. Sa combinaison avec l'acide chlorhydrique est décomposée par l'eau.

Lorsqu'on chauffe le biuret à 160 ou 170° dans un courant de gaz chlorhydrique, il se ramollit et se décompose en perdant de l'eau et de l'acide carbonique, et il reste une masse jaunâtre boursouflée, qui se dissout partiellement dans l'eau. La solution a été évaporée plusieurs fois à siccité, reprise par l'eau et finalement par l'alcool, qui a laissé un résidu de sel ammoniac. La solution alcoolique a donné par l'évaporation un résidu sirupeux qui est devenu cristallin par le refroidissement. La solution aqueuse de ce résidu

Digitized by Google

a été mêlée avec du chlorure de platine et abandonnée, après filtration, dans une atmosphère sèche. Quelques jours après il s'en est séparé de gros cristaux de chlore double de platine et de guanidine. Après avoir séparé le platine de la solution de ce composé à l'aide de l'hydrogène sulfuré, et le chlore à l'aide de l'oxyde d'argent, on a évaporé et on a obtenu des cristaux de carbonate de guanidine

$$C^2H^5Az^3,\ CHO^3.$$

Le résidu insoluble dans l'eau, dont il a été question plus haut, est formé d'acide cyanurique et de cyanurate d'urée $C^8H^7Az^5O^6$, offrant tous les caractères que M. Kodweiss attribue à cette combinaison.

Lorsqu'on fait bouillir le biuret avec l'acide chlorhydrique concentré, il se décompose; l'acide nitrique concentré le dédouble en acide cyanurique et en nitrate d'urée; le produit final de cette décomposition est du nitrate d'ammoniaque.

Lorsqu'on fait bouillir le biuret avec de l'eau de baryte, il se dédouble en ammoniaque, acide carbonique et en urée selon l'équation

$$\underbrace{C^4H^5Az^3O^4}_{\text{Biuret.}} + H^2O^2 = C^2H^4Az^2O^2 + 2\,CO^2 + AzH^3.$$

D'après sa composition on peut regarder le biuret comme du cyanate d'urée. On pouvait donc supposer que ce corps prendrait naissance par l'action de l'acide cyanique sur l'urée. En effet, lorsqu'on fait passer des vapeurs d'acide cyanique sur de l'urée fondue, la masse s'échauffe beaucoup, mais le produit principal de cette réaction est le cyanurate d'urée; pourtant elle donne naissance à une petite quantité de biuret.

L'auteur incline donc à l'opinion que le biuret est isomérique avec le cyanate d'urée et qu'il offre avec ce corps les mêmes relations que l'urée avec le cyanate d'ammo-

Digitized by Google

niaque

$$\underbrace{C^2AzHO^2}_{\text{Acide cyanique.}} + \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}} = \underbrace{C^4H^5Az^3O^4}_{\text{Biuret.}} \quad (1).$$

Sur l'oxyde de diamylène; par M. A. Bauer (2).

L'auteur a montré antérieurement que le diamylène $C^{10}H^{20}$ peut se combiner avec le brome pour former un bromure $C^{10}H^{20}Br^2$.

Pour préparer ce bromure, on opère comme il suit :

Du diamylène pur est mêlé avec son volume d'éther, et le liquide est introduit dans un ballon à long col qu'on entoure d'un mélange réfrigérant. On y ajoute ensuite, par

---

(1) Si l'urée est la carbonyl-diamine

$$Az^2\begin{cases}CO\\H^2\\H^2\end{cases} \quad (*),$$

on peut envisager le biuret comme la dicarbonyl-triamine

$$Az^3\begin{cases}CO\\CO\\H^5\end{cases}$$

Cette hypothèse sur sa constitution permet d'interpréter d'une manière satisfaisante la réaction qui donne naissance au biuret et la transformation de ce corps en guanidine. Ces deux métamorphoses sont exprimées par les équations suivantes :

$$\underbrace{2\left[Az^2\begin{cases}CO\\H^2\\H^2\end{cases}\right]}_{\text{Urée.}} = AzH^3 + \underbrace{Az^3\begin{cases}CO\\CO\\H^5\end{cases}}_{\text{Biuret.}}$$

$$\underbrace{Az^3\begin{cases}CO\\CO\\H^5\end{cases}}_{\text{Biuret.}} = CO^2 + \underbrace{Az^3\begin{cases}C^{IV}\\H^5\end{cases}}_{\text{Guanidine.}}$$

(A. W.)

(2) *Sitzungsberichte der kais. Akad. der Wissenschaften zu Wien*, t. XLV.

(*) C = 12; H = 1; O = 16.

Digitized by Google

petites portions, la quantité de brome nécessaire pour former un dibromure. L'opération terminée, on laisse, pendant quelque temps, le ballon dans le mélange réfrigérant, puis on agite le liquide bromé avec une solution de potasse fortement refroidie, puis on le déshydrate sur le chlorure de calcium.

On ajoute ensuite la solution éthérée du dibromure par petites portions à une quantité équivalente d'acétate d'argent sec et en poudre; on agite avec soin; puis, après avoir ajouté de l'acide acétique, on chauffe le liquide au bain-marie jusqu'à ce que, l'éther étant complétement volatilisé, une portion du résidu solide fonde complétement sur la lame de platine. On épuise ensuite le tout avec de l'éther, et on soumet la solution éthérée à la distillation fractionnée. Ce qui passe au-dessus de 140° est l'acétate diamylénique. Ce produit a donné à l'analyse des nombres intermédiaires entre ceux qu'exigent les formules

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^{10}H^{20})''\\ C^2H^3O\\ C^2H^3O\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Diacétate diamylénique.}} \quad \text{et} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^{10}H^{20})''\\ C^2H^3O\\ H\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Monoacétate diamylénique.}}.$$

L'équation suivante rend compte de la formation du diacétate :

$$(C^{10}H^{20})''Br^2 + 2\left[\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ Ag\end{matrix}\right\}O\right] = 2\left\{\begin{matrix}(C^{10}H^{20})''\\ (C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\,AgBr.$$

Quant au monoacétate, il peut prendre naissance par l'action ultérieure de l'eau sur le diacétate.

L'acétate ainsi obtenu ayant été saponifié par la potasse récemment fondue et réduite ensuite en poudre fine, on a soumis le produit à la distillation au bain d'huile. Le liquide distillé était formé de deux couches, dont l'inférieure était de l'eau et la supérieure un liquide léger doué d'une odeur

Digitized by Google

aromatique. Ce liquide, soumis à la distillation fractionnée, a commencé à bouillir à 165°; la plus grande partie a passé entre 170° et 180° et a donné à l'analyse des résultats qui s'accordent avec la formule

$$C^{10} H^{10} O,$$

qui a été confirmée par la détermination de la densité de vapeur. Cette densité est égale à 5,361. La densité calculée est égale à 5,401.

Le corps dont il s'agit est donc l'*oxyde de diamylène*. C'est un liquide incolore, mobile, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il brûle avec une flamme fuligineuse. Il réduit la solution ammoniacale de nitrate d'argent. Il ne se solidifie pas à — 15°.

L'oxyde de diamylène est isomérique avec l'aldéhyde caprique. Il possède à un haut degré l'odeur de la rue (*Ruta graveolens*), et l'auteur incline à penser que l'essence de rue est constituée par l'oxyde de diamylène.

Sur les états allotropiques de l'oxygène; par M. Schœnbein (1).

On sait que M. Schœnbein admet l'existence de trois états allotropiques de l'oxygène, savoir :

L'ozone, l'antozone et l'oxygène ordinaire, formé, d'après lui, par la combinaison de l'ozone avec l'antozone. L'ozone ou oxygène négatif est contenu dans les ozonides, parmi lesquels il faut compter le peroxyde de manganèse et les acides du manganèse.

L'ozone, on le sait, colore immédiatement un papier imprégné de sulfate manganeux. L'acide sulfurique est séparé, et l'oxyde manganeux, se combinant avec l'ozone, forme du peroxyde de manganèse. C'est là une réaction caractéristique de l'ozone.

---

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVI, p. 65.

Digitized by Google

L'antozone est contenu, d'après M. Schœnbein, dans le bioxyde d'hydrogène, dans le peroxyde de barium. Lorsqu'on décompose ce dernier à froid par l'acide sulfurique monohydraté, on obtient, d'après M. Houzeau, de l'oxygène mélangé avec un corps qui possède l'odeur de l'ozone et qui bleuit énergiquement le papier ioduro-amidonné. M. Schœnbein admet que ce corps, qu'on a confondu jusqu'à présent avec l'ozone, est l'antozone. Il n'exerce aucune réaction sur le sulfate manganeux. Bien plus, un papier imprégné de sulfate manganeux et bruni par l'ozone est décoloré de nouveau par l'antozone.

Voici un autre caractère qui permet, d'après M. Schœnbein, de distinguer l'antozone de l'ozone. Par un contact prolongé, ce dernier brunit d'une manière intense un papier imprégné de sous-acétate de plomb. Il se forme dans cette circonstance du peroxyde de plomb. L'antozone non-seulement ne brunit pas le papier dont il s'agit, mais il blanchit de nouveau le papier bruni par l'ozone.

De même le bichromate de potasse et le permanganate de potasse, en solutions très-étendues et acidulées, sont réduits par l'antozone; l'ozone ne possède pas la même propriété.

Enfin, M. Schœnbein admet que l'antozone possède la propriété de s'unir directement à l'eau pour former de l'eau oxygénée.

Sur la réduction de l'acide quinique en acide benzoïque et sur sa transformation en acide hippurique dans l'organisme; par M. Lautemann (1).

Lorsqu'on chauffe pendant deux ou trois heures de l'acide quinique avec une solution aqueuse saturée d'acide iodhydrique dans des tubes scellés à une tempéra-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 9 (nouvelle série, t. XLIX); janvier 1863.

Digitized by Google

ture de 115° à 120°, de l'iode se sépare et le contenu du tube cristallise après le refroidissement de la liqueur. Aucun dégagement de gaz ne se manifeste lorsqu'on ouvre le tube. On recueille les cristaux sur un filtre, on les lave avec de l'eau distillée, on les dissout dans l'eau et on fait bouillir la solution pour chasser l'iode qui était adhérent aux cristaux. Par le refroidissement la liqueur laisse déposer de l'acide benzoïque qui affecte dans ce cas des formes particulières. Son sel de potasse cristallise en aiguilles satinées, et l'acide qu'on en sépare fond à 121°,5, et présente la composition et les propriétés de l'acide benzoïque.

La réduction de l'acide quinique en acide benzoïque peut s'effectuer aussi par l'iodure de phosphore et l'eau. On traite une solution sirupeuse de 1 équivalent d'acide quinique par 4 équivalents de PhI^3. Par l'action d'une douce chaleur, la réaction commence et continue d'elle-même. Il se dégage des torrents d'acide iodhydrique et la matière s'échauffe jusqu'à 140°. Le résidu se prend par le refroidissement en une masse qui renferme de l'acide benzoïque.

En comparant les formules de l'acide quinique et de l'acide benzoïque

$$\underbrace{C^{14}H^{12}O^{12}}_{\text{Acide quinique.}}, \quad \underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide benzoïque.}},$$

on pourrait supposer que le premier acide en perdant H^6O^6 se convertit en acide $C^{14}H^6O^6$ (**oxybenzoïque**), et que ce dernier est réduit par l'acide iodhydrique en acide benzoïque. On peut aussi admettre, et l'auteur penche vers cette opinion, que la réaction s'accomplit en deux phases qui seraient exprimées par les équations suivantes

$$1° \quad C^{14}H^{12}O^{12} + 8HI = C^{14}H^{12}O^{4} + 8HO + 8I,$$
$$2° \quad C^{14}H^{12}O^{4} + 8I = C^{14}H^{6}O^{4} + 6HI + 2J.$$

En traversant l'organisme, l'acide quinique est réduit à

Digitized by Google

l'état d'acide benzoïque, et celui-ci est éliminé sous forme d'acide hippurique. L'auteur a établi ce fait intéressant par des expériences décisives. Ayant ingéré un soir 8 grammes de quinate de chaux, il a recueilli et analysé l'urine rendue le lendemain. Elle renfermait $2^{gr},2$ d'acide hippurique.

MM. Zwenger et Siebert ayant trouvé l'acide quinique dans l'herbe des myrtilles, l'auteur admet comme probable que cet acide existe aussi dans d'autres végétaux herbacés et que la proportion notable d'acide hippurique que renferme l'urine des vaches soumises au régime du vert provient de l'acide quinique ingéré avec les aliments.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Sur la mesure des résistances électriques; par M. William Thomson (1).

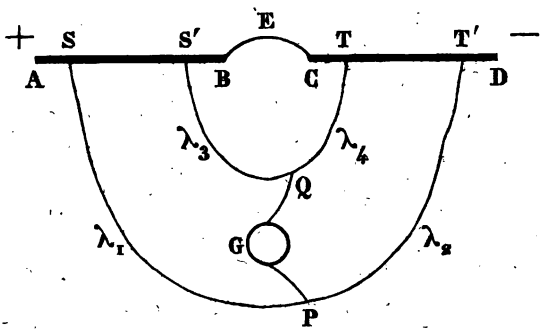
Mémoire lu à la Société Royale de Londres, le 20 juin 1861.

La méthode de Wheatstone ou du *pont électrique*, qui est généralement, et à bon droit, considérée comme le procédé le plus commode et le plus exact que l'on possède pour mesurer les résistances électriques, n'est pas plus que les autres méthodes exempte des difficultés qui tiennent à l'imperfection des contacts et qui rendent à peu près impossible toute détermination certaine des petites résistances. M. William Thomson s'est proposé de faire disparaître cet inconvénient, tout en conservant à la méthode les avantages qui lui sont propres.

(1) *Philosophical Magazine*, 4e série, t. XXIV, p. 149.

Digitized by Google

Soient AB le conducteur servant d'étalon des résistances et CD le conducteur qu'on veut lui comparer. On aura écarté une première série de difficultés, si l'on prend pour terme de comparaison, au lieu de la résistance de l'étalon tout entier, la résistance de la partie SS′ comprise entre deux traits fixes S et S′, et si l'on cherche ensuite quelle longueur TT′ il faut prendre sur le conducteur CD pour obtenir une résistance égale à celle de SS′, ou qui soit avec celle-là dans un rapport constant, les deux points T et T′ étant toujours à une distance très-sensible des extrémités du conducteur. Pour y parvenir, on fait communiquer ensemble les extrémités B et C, soit par contact direct, soit par l'intermédiaire d'un conducteur BEC, attaché en B et C par des vis de pression ou de toute autre manière, et on attache de même aux points A et D les deux électrodes d'une pile; on réunit les points S et T′, S′ et T par deux



conducteurs, et aux deux points P et Q de ces conducteurs on attache les extrémités du fil d'un galvanomètre G. Soient r la résistanee de l'étalon SS′, r' celle du conducteur TT′, qu'on se propose de déterminer; λ_1, λ_2, λ_3, λ_4, celles des conducteurs SP, PT′, S′Q, QT, s, s', t et t' les résistances dues à l'imperfection des contacts en S, S′, T et T′, ρ la résistance du système conducteur S′B + BEC + CT. Supposons les résistances ajustées de telle sorte qu'il ne

Digitized by Google

passe aucun courant dans le galvanomètre, la valeur du *potentiel électrique* (tension de la théorie de Ohm) devra être la même aux points P et Q.

Appelons P et Q ces deux valeurs; appelons de même S et S′, T et T′ les valeurs du potentiel aux points désignés par ces lettres. Comme aucun courant ne traverse le galvanomètre, l'intensité sera la même dans les conducteurs SP et PT′, et par suite on aura, en vertu de principes connus (1) :

$$\text{(I)} \qquad \frac{T' - S}{\lambda_1 + \lambda_2 + s + t'} = \frac{P - S}{\lambda_1 + s}.$$

Pour la même raison, dans les parties S′BECT et S′QT le courant a la même intensité que si le galvanomètre n'existait pas, et aux points S′ et T le potentiel est le même que si ces deux conducteurs étaient remplacés par un conducteur unique ayant une résistance x déterminée par l'équation

$$\text{(II)} \qquad \frac{1}{x} = \frac{1}{\rho} + \frac{1}{\lambda_3 + \lambda_4 + s' + t}.$$

On aura d'ailleurs

$$\text{(III)} \qquad \frac{T' - S}{r + x + r'} = \frac{S' - S}{r} = \frac{T - S'}{x} = \frac{T' - T}{r'}$$

et

$$\text{(IV)} \qquad \frac{Q - S'}{\lambda_3 + s'} = \frac{T - S'}{\lambda_3 + \lambda_4 + s' + t}.$$

On conclut de (I)

$$P = S + (T' - S)\,\frac{\lambda_1 + s}{(\lambda_1 + s) + (\lambda_2 + t')},$$

et de (III) et (IV)

$$Q = S + (T' - S)\,\frac{r + x\,\dfrac{\lambda_3 + s'}{(\lambda_3 + s') + (\lambda_4 + t)}}{r + x + r'};$$

(1) *Voyez* les divers Mémoires de M. Kirchhoff sur la propagation de l'électricité insérés aux tomes XL et XLI de ces *Annales*.

Digitized by Google

enfin, comme Q = P, par hypothèse, on doit avoir

$$\frac{r+x\,\dfrac{\lambda_3+s'}{(\lambda_3+s')+(\lambda_4+t)}}{r+x+r'}=\frac{\lambda_1+s}{(\lambda_1+s)+(\lambda_2+t')},$$

c'est-à-dire

$$r+x\frac{\lambda_3+s'}{(\lambda_3+s')+(\lambda_4+t)}-(r+x+r')\frac{\lambda_1+s}{(\lambda_1+s)+(\lambda_2+t')}=0,$$

ou, en réunissant les termes en r, x et r',

$$\frac{r(\lambda_2+t')}{(\lambda_1+s)+(\lambda_2+t')}-\frac{r'(\lambda_1+s)}{(\lambda_1+s)+(\lambda_2+t')}$$
$$+x\left[\frac{\lambda_3+s'}{(\lambda_3+s')+(\lambda_4+t)}-\frac{\lambda_1+s}{(\lambda_1+s)+(\lambda_2+t')}\right]=0.$$

Si l'on suppose les valeurs des résistances telles que le multiplicateur de x se réduise à zéro, on aura simplement

$$\frac{r'}{r}=\frac{\lambda_2+t'}{\lambda_1+s},$$

et, en donnant aux résistances λ_2 et λ_4 des valeurs suffisamment grandes, cette relation ne différera pas essentiellement de la relation simple

$$\frac{r'}{r}=\frac{\lambda_2}{\lambda_1},$$

où les résistances indéterminables dues à l'imperfection des contacts n'entrent pas. Le multiplicateur de x ne différera pas non plus sensiblement de zéro, si l'on a entre les résistances λ_1, λ_2, λ_3, λ_4, supposées très-grandes, la relation

$$\frac{\lambda_3}{\lambda_3+\lambda_4}=\frac{\lambda_1}{\lambda_1+\lambda_2}\quad\text{ou}\quad\frac{\lambda_2}{\lambda_1}=\frac{\lambda_4}{\lambda_3}.$$

La méthode est donc indépendante des causes perturba-

Digitized by Google

trices qui exercent dans les conditions ordinaires un effet si difficile à calculer (1).

Lorsqu'on ne recherche pas une grande précision, on peut se contenter de faire glisser les électrodes des galvanomètres sur les fils SPT', S'QT jusqu'à ce que la deuxième des conditions précédentes soit satisfaite. Mais cette manière de procéder est sujette à erreur, principalement à cause du défaut d'homogénéité des fils et surtout des inégalités très-sensibles de température qui existent toujours dans un conducteur de quelque longueur traversé par un courant. Pour éviter ces diverses difficultés, M. Thomson propose de donner la forme suivante à chacun des conducteurs auxiliaires SPT' et S'QT. Un fil fin et parfaitement isolé est replié une fois sur lui-même et enroulé ensuite sur une bobine. Ses deux extrémités et son milieu communiquent par des fils soudés avec deux grosses pièces de métal auxquelles on peut attacher par des vis de pression tel conducteur que l'on voudra; des fils additionnels permettent de donner des résistances exactement égales aux deux moitiés de la bobine, et cette égalité une fois établie persiste pendant la durée des expériences, car l'arrangement adopté assure des températures rigoureusement égales à chacune de ces deux moitiés. Deux bobines de ce genre étant préparées, on les met en rapport par deux de leurs extrémités avec le conducteur étalon et par leurs milieux avec le galvanomètre. Il ne reste plus ensuite qu'à mettre en rapport les deux autres extrémités avec des points du conducteur à éprouver tellement choisis, que la résistance de la longueur intermédiaire soit rigoureusement égale à celle du conducteur étalon.

M. Thomson pense qu'on atteindrait une précision plus grande encore et qu'on rendrait le procédé d'une applica-

(1) S'il est possible d'annuler complétement la résistance ρ, x devenant également nul, le terme en x disparaît de lui-même, et on retombe sur la méthode connue de Wheatstone.

Digitized by Google

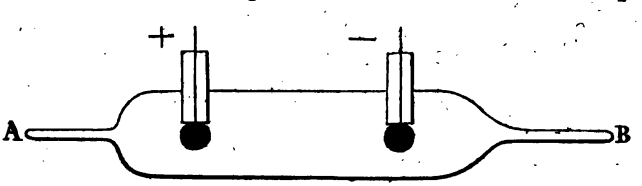
tion plus commode au moyen d'une série d'étalons dont les résistances croîtraient par degrés très-petits. Il n'y aurait plus alors qu'à chercher deux étalons entre lesquels se trouverait comprise la résistance du conducteur à éprouver.

Note sur la chaleur développée aux deux pôles de la décharge lumineuse d'une pile voltaïque dans l'air et dans le vide; par M. Gassiot (1).

Lue à la Société Royale de Londres, le 20 juin 1861.

M. Gassiot a fait voir le premier que lorsqu'on produisait l'arc voltaïque entre deux électrodes métalliques, l'électrode *positive* s'échauffait au rouge et pouvait même se fondre, l'électrode négative demeurant à une température beaucoup inférieure (2). Plus tard il a reconnu que, lorsque la décharge d'une bobine induite est transmise dans l'air ou dans le vide entre des fils fins de platine, c'est au contraire le fil *négatif* qui s'élève au rouge et qui peut être fondu par une décharge plusieurs fois répétée (3). Ses nouvelles expériences lui ont permis de rattacher l'un à l'autre ces deux phénomènes en apparence opposés.

1° Dans un tube tel que AB, où le vide avait été fait par



l'action de la potasse sur l'acide carbonique, M. Gassiot a fait passer, entre les électrodes métalliques dont la figure

(1) *Philosophical Magazine*, 4e série, t. XXIV, p. 225.
(2) *Philosophical Magazine*, cahier de décembre 1838.
(3) *Transactions philosophiques* pour 1858.

Digitized by Google

fait comprendre suffisamment la disposition, la décharge de sa pile de 4000 éléments zinc, cuivre et eau distillée ou celle de 400 éléments de Grove. Cette décharge a présenté, dans les premiers instants, l'aspect de la décharge fournie dans les mêmes conditions par une bobine induite. Autour de l'électrode négative s'est montrée une brillante auréole lumineuse accompagnée quelquefois d'une faible lumière stratifiée du côté de l'électrode positive. L'action de la pile de 400 éléments de Grove étant continuée pendant quelque temps, l'éclat de l'auréole lumineuse a augmenté, et l'*électrode négative s'est échauffée jusqu'au rouge*. Avec des électrodes d'aluminium, on a vu quelquefois la petite boule qui terminait l'électrode négative se fondre sans que la boule correspondante de l'électrode positive éprouvât la moindre altération. La décharge est d'ailleurs visiblement discontinue.

2° Avec la pile de 4000 éléments zinc cuivre et eau distillée, l'aspect de la décharge demeure le même, quelle que soit la durée de l'expérience. (M. Gassiot a porté quelquefois cette durée jusqu'à plusieurs semaines.) Avec la pile de 400 éléments de Grove, on observe au contraire fréquemment une inversion remarquable des phénomènes. Peu de temps après que l'électrode négative a atteint la température rouge, une brillante lumière stratifiée se montre entre les deux électrodes, et l'intensité du courant de la pile augmente : *en même temps l'électrode négative cesse d'être lumineuse, et l'électrode positive s'échauffe au rouge*. A partir de cet instant, la décharge paraît continue. Si les deux électrodes communiquent avec des électrodes à feuilles d'or, on observe une divergence très-sensible aussi longtemps que la chaleur paraît se dégager exclusivement au pôle négatif. Dès que le dégagement a lieu au pôle positif, les feuilles des électrodes retombent.

Ainsi deux phénomènes en apparence contradictoires ne sont au fond que les deux phases consécutives d'un seul et

Digitized by Google

même phénomène. Lorsque le passage de l'électricité s'établit entre deux électrodes primitivement séparées, la décharge est d'abord discontinue et le dégagement de chaleur est surtout sensible à l'électrode négative; lorsqu'à cette décharge discontinue succède la décharge continue, le dégagement de chaleur devient prédominant à l'électrode positive. Avec une bobine induite, la décharge demeurant toujours intermittente, le dégagement de chaleur à l'électrode négative persiste indéfiniment. Au contraire, lorsqu'on produit l'arc voltaïque par le procédé ordinaire, en séparant l'une de l'autre deux électrodes mises préalablement en contact, la décharge est tout de suite continue, et l'échauffement de l'électrode positive s'observe sans avoir été précédé de l'échauffement de l'électrode négative.

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES.

TOME LXVII. (3e Série.)

Pages.

Considérations théoriques sur la chaleur rayonnante; par M. F. DE LA PROVOSTAYE. 5

Recherches sur l'acétylène; par M. BERTHELOT. 52

Décomposition des éthers par les alcalis anhydres; par MM. BERTHELOT et A. DE FLEURIEU. 77

Sur la manne du Sinaï et sur la manne de Syrie; par M. BERTHELOT. 82

Recherches sur les dérivés pyrogénés de l'acide citrique; par M. AUGUSTE CAHOURS. 129

Recherches sur la présence du rubidium et du cœsium, dans les eaux naturelles, les minéraux et les végétaux; par M. LOUIS GRANDEAU. 155

Recherches sur les composés polyatomiques; par M. A.-V. LOURENÇO. 257

Du magnésium; par MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et H. CARON. 340

Sur la cancrinite et la bergmannite de Barkevig, en Norvége; par MM. SÆMANN et PISANI. 350

Expériences sur les variations de température produites dans une masse d'air par un changement de volume; par M. ATHANASE DUPRÉ. 359

De l'existence d'un nouveau métal, le thallium; par M. A. LAMY. 385

Rapport fait à l'Académie des Sciences sur un Mémoire de M. Lamy, relatif au thallium. 418

Digitized by Google

Pages.

Sur la chaleur spécifique du thallium; Note de M. Regnault, mentionnée dans le Rapport de M. Dumas..... 427

Note sur les dépôts des chambres de plomb dans les fabriques d'acide sulfurique; par M. Frèd. Kuhlmann..... 428

Note sur les sels organiques de thallium; par M. F. Kuhlmann fils..... 431

Du silicium et des siliciures métalliques; par MM. H. Sainte-Claire Deville et H. Caron..... 435

Mémoire sur l'apatite, la wagnérite et quelques espèces artificielles de phosphates métalliques; par MM. H. Sainte-Claire Deville et H. Caron..... 443

Nouvelle méthode pour reconnaître et doser l'ozone (oxygène odorant, oxygène naissant); par M. Auguste Houzeau..... 466

Nouvelles expériences sur le mouvement gyratoire d'une masse liquide qui s'écoule par un orifice pratiqué en mince paroi au centre du fond circulaire et horizontal d'un vase ayant la forme d'un cylindre droit; par M. F. Laroque.. 484

Mémoires sur la Chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. Adolphe WURTZ.

Sur une nouvelle série de composés organiques renfermant du bore; par M. E. Frankland..... 87

Transformation de la cinchonine en une base isomérique avec la quinine; par M. Hermann Strecker..... 91

Preuve expérimentale en faveur de la dissociation du sel ammoniac en acide chlorhydrique et en ammoniaque, au moment du passage à l'état de vapeur; par M. L. Pebal. 93

Sur un procédé simple pour la préparation du zinc-éthyle; par MM. Rieth et Beilstein..... 96

Sur une série d'acides organiques appartenant au type de l'ammoniaque; par M. W. Heintz..... 97

Sur l'isomérie dans les séries glycolique et lactique; par M. A. Wurtz..... 105

Digitized by Google

Pages.
Sur la sarcosine; par M. J. Volhard..... 237
Sur l'acide oxonique, produit de l'action réductrice de l'hydrogène naissant sur l'acide oxalique; par M. F. Schulze. 366
Sur les produits formés par l'action de l'amalgame de sodium sur l'éther oxalique; par M. C. Loewig..... 368
Synthèse d'alcools polyatomiques; par M. L. Carius..... 369
Sur la production du nitrite d'ammoniaque par l'eau et l'air atmosphérique sous l'influence de la chaleur; par M. C.-F. Schœnbein..... 371
Sur l'existence du nitrite d'ammoniaque dans les liquides de l'économie animale; par M. Schœnbein..... 374
Sur le biuret; par M. C. Finckh..... 493
Sur l'oxyde de diamylène; par M. A. Bauer..... 496
Sur les états allotropiques de l'oxygène; par M. Schœnbein..... 498
Sur la réduction de l'acide quinique en acide benzoïque et sur sa transformation en acide hippurique dans l'organisme; par M. Lautemann..... 499

Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger.

Extraits par M. VERDET.

Sur la stratification de la lumière électrique; par M. Reitlinger..... 114
Remarques sur des recherches récentes relatives à la chaleur rayonnante; par M. Tyndall..... 117
Note sur les effets du rayonnement nocturne au-dessus des grandes surfaces d'eau; par M. Marcet..... 124
Sur le rayonnement et l'absorption de la chaleur par les gaz; par M. Tyndall..... 239
Mémoire sur les raies des spectres stellaires; par M. Donati. 247
Note sur l'absorption de la chaleur par des couches d'air d'épaisseur diverse; par M. Magnus..... 375
Note sur l'absorption de la chaleur rayonnante par l'air humide; par M. Magnus..... 378

Digitized by Google

Pages.

Méthode nouvelle pour déterminer la conductibilité des corps; par M. Angstroem..... 379

Sur la mesure des résistances électriques; par M. William Thomson..... 501

Note sur la chaleur développée aux deux pôles de la décharge lumineuse d'une pile voltaïque dans l'air et dans le vide; par M. Gassiot..... 506

Table des Matières du tome LXVII..... 509

PLANCHES.

Pl. I. — De l'existence d'un nouveau métal, le thallium.

FIN DE LA TABLE DU TOME SOIXANTE-SEPTIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

Digitized by Google

De l'existence d'un nouveau métal, le THALLIUM.

PAR Mr. A. LAMY.

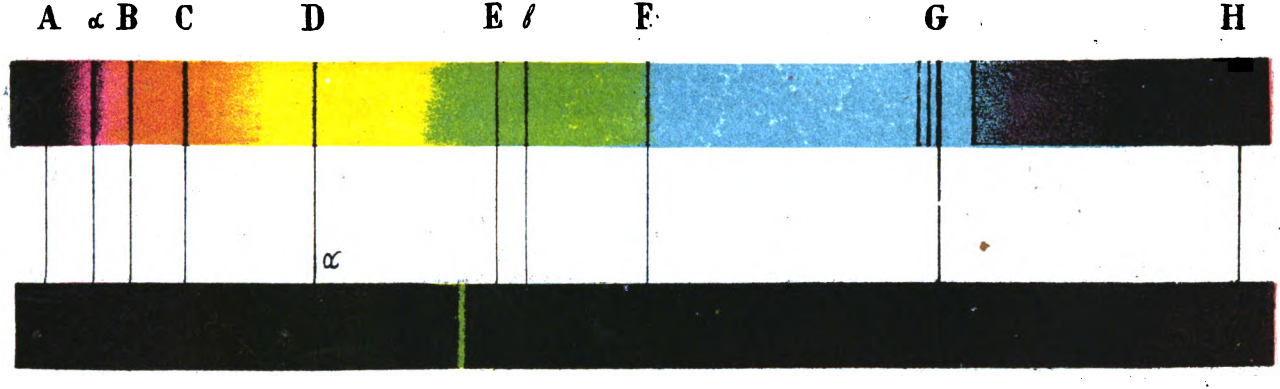


Fig. 1
Spectre solaire

Fig. 2.
Thallium

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google